



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

Harvard University



**LIBRARY OF THE
DIVISION OF CHEMISTRY**

**PURCHASED FROM THE
INCOME OF THE
JOHN A. MORRIS MEMORIAL
FUND**

SCIENCE CENTER LIBRARY

Rebound

MAY 6 1948

CHEMISCHES CENTRAL-BLATT.

_____, 1883

REPERTORIUM

für

REINE, PHARMAZEUTISCHE, PHYSIOLOGISCHE UND TECHNISCHE CHEMIE.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

Mit 5 Tafeln, systematischer Inhalts-Übersicht, Sach- und Autorenregister.

HAMBURG UND LEIPZIG,
Verlag von Leopold Voss.

1883.

1883, Jan. 31 - 1884, 16 Jan.
Léonot fund.

SCIENCE CENTER LIBRARY

Systematisches Register.

I. Allgemeines und Physikalisches.

Allgemeines.

Beziehungen der Chemie zur Industrie (Aubry) 709. Einfluß von Druck und Temperatur auf die Verflüchtigung fester Körper (Ramsey und Young) 737.

Gase.

Gesetz der Erstarrung von Lösungsmitteln (Raoult) 33. Untersuchung der Elastizität von Gasen (Krajevic) 34. Capillaritätskonstanten der Flüssigkeiten beim Siedepunkt (Schiff) 99. Kritischer Punkt der kondensierbaren Gase (Jamin) 449. 577. Diffusion von Gasen (v. Obermayer) 709. Erstarrung der Lösungsmittel (Cahours, Berthelot und Debray) 746.

Flüssigkeiten.

Perlen von Flüssigkeiten, die mit Gas gesättigt sind (Knop) 14. Verdampfung von Flüssigkeiten (Srezniewsky) 34.

Wärme.

Kältemischung (Moritz, E.) 95. Spannung und Temperatur gesättigter Wasserdämpfe (Jarolimsek) 97. 337. Erzeugung sehr niedriger Temperaturen (Cailletet) 817.

Elektrizität.

Einfluß des Härstens auf den elektrischen Widerstand des Glases (Fausserau) 339. Versuche mit zugeschmolzenen Röhren (Drechsel) 545. Neues Isolierungsmittel für Metalldrähte (Wiedemann, C.) 738. Elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes (Kittler) 17. Bestimm. der Grenze der Elektrolyse 578. Elektrolytische Studien (Jahn) 588.

Licht.

Leuchten der Flammen (Siemens) 321. (Hittorf) 323.

Atomrefraktion des Schwefels (Nasini) 99. Einw. der Manganoxysäure auf Ammoniumchlorid (Divers) 99. Homologe Spektren (Hartley) 257. Absorption der ultravioletten Strahlen (Liveing und Dewar) 258. Umkehrung der Wasserstofflinien (Liveing und Dewar) 259.

Apparate.

Pyknometer (Wiedemann, E.) 358. Zentrifugalpumpe (Pitoff) 774. Modifikation des Barometers (Djakonow) 806. Quecksilberpumpe, Neuerung an derselben (Stearn) 805. Apparat zur Bestimm. der spezifischen Wärmen (Luginin) 34. Luftkalorimeter (Hesenschus) 34. Genauigkeit der Messungen mit dem Quecksilberthermometer (Crafts) 252. Medizinisches Thermometer (Martenson) 281. 393. Ersetzung der Salpetersäure in galvanischen Elementen durch Wasserstoffsäure (König, A.) 1. Leclanché-Element (Divers) 99. Trocknes galvanisches Element (Scrivanoff) 209. 326. Akkumulatoren (Aron) 324. Chromsäure-Element (Trouvé) 451. Akkumulator (Müller, Hugo) 452. Chemie der Akkumulatorzelle (Frankland) 452. Akkumulatoren (Kabath) 683. Neue photoelektrische Batterie (Sauer) 752. Neues galvanisches Element mit Kupferoxyd (Lalande und Chaperon) 770. Darst. von Asbestfiltern (Casamajor) 161. Modifikation des Liebig'schen Kühlapparates (Shenstone) 161. 327. Apparat zur fraktionierten Destillation (Thorne) 827. 578. Aufbewahrung von Sauerstoffgas im Zinkgasometer (Löwe) 340. Beschleunigung des Abdampfens von Flüssigkeiten (Vogel, H.) 357. Gebläselampe (Morrell) 364. Quecksilberzelle als Ersatz für Gummischlauchverbindung (Michaelis, H.) 866. Gasbrenner für Verbrennungsröhren (Ramsey) 545. Luftbäder (Meyer, Lothar) 769. Thermoregulator (Meyer, Lothar) 769.

Bunsen'scher Brenner (Ramsay) 770. Arretiervorrichtung für Schiebefenster an Abzügen (Fletcher) 775. V. Meyer's Dampf-dichtebestimmung (Schwarz, H.) 776. Hahn für Standflaschen (Sobieczky) 777. Kühlapparat (Simand) 778. Laboratoriums-

extraktionsapparat (Wegelin und Hübner) 779. Verdampfung des Eises ohne Schmelzung (Young) 780. Apparat zum Auswaschen von Flüssigkeiten (Goldstein) 805. Töppler'sche Luftpumpe (Karavodin) 806.

II. Allgemeine Chemie.

Allgemeines.

Beziehungen zwischen Siedepunkten und spezifischen Volumen (Staedel) 19. Dissoziationstheorie (Vogel, H. W.) 34. Erstarrungsdauer überschmolzener Körper (Gernez) 81. Ammoniumdisulphhydrat (Isambert) 82. Druck durch Verbrennung von Gasgemengen (Mallard und Le Chatelier) 82. Verbrennung explosiver Gasgemenge (Mallard und Le Chatelier) 82. 108. 261. 375. Baeyer's wissenschaftliche Qualifikation (H. Kolbe) 88. Osmose der Salze (Enklaar) 100. Atomänderungen und Umlagerungen von wasserhaltigen Salzen (Wiedemann, E.) 107. Dampf-dichtebestimmung (Meyer, V.) 107. Natur der Lösung (Goodwin) 107. Nomenklatur complizierter Azoverbb. (Wallach) 107. Physikalische Isomerie (Lellmann) 107. Untersalpetrige Säure und deren Salze (Berthelot) 118. Alkalische Sulfite (Berthelot) 145. Alkalische Hyposulfite (Berthelot) 147. Elektrizitätsentwicklung durch Oxydation der Kohle in der Kälte (Bartoli und Papasogli) 148. Chemische Dynamik (Ostwald) 161. Metasulfite (Berthelot) 162. Dämpfe des Carbanids (Isambert) 164. Durchgang alkoholischer Flüssigkeiten durch poröse Körper (Gal) 164. Volumänderung beim Mischen von Salzlösungen (Nicol) 164. 376. Elektromotorische Arbeitsfähigkeit chemischer Prozesse (Niemöller) 218. 233. Verdünnung und Mischung von Alkohol, Säuren und Salzlösungen (Wrampelmeier) 233. Theilung der Säuren und Basen innerhalb einer Lösung (Raoult) 244. Veränderlichkeit der Atomgewichte (Schützenberger) 259. Fester Schwefelkohlenstoff und Alkohol (Wroblewsky und Olszewski) 305. Flüssiger Sauerstoff und Stickstoff (Wroblewsky und Olszewski) 305. Dissoziation des Bromphosphoniums (Isambert) 369. Dampfspannung des Äthylaminsulfhydrates und des Diäthylaminsulfhydrates (Isambert) 270. Beziehungen zwischen Verbrennungstemperatur, spezifischer Wärme, Dissociation und dem Druck explosiver Gemenge (Berthelot) 371. Spezifische Wärmen von Gasen bei hohen Temperaturen (Vieille) 374. Hypothese von Prout (Gerber) 453. Verdünnung und Mischung

von Lösungen (W. Lenz) 453. Dichtigkeit und chemische Verwandtschaft der Elemente (Müller-Erbach) 457. Krystallisation (Brügelmann) 471. 493. 507. Brechungsvermögen organischer Verbb. in Lösungen (Kanonnikoff) 529. Kritisch chemische Gänge (Kolbe) 529. 738. Verdampfung im Vakuum (Mac Leod) 529. 738. Fortpflanzungsgeschwindigkeit der chemischen Reaktionen (Mulder) 530. Einw. der Salzsäure auf Zinnsulfür (Ditte) 578. Schmelzbarkeit der Salze (Maumené) 578. Krystallisation der Körper unter hohem Druck (Jannettaz, Neel und Clermont) 580. Neue spezifisch schwere Flüssigkeit (Rohrbach) (580). Platinirtes Magnesium als Reduktionsmittel (Ballo) 592. Durchgang von Gasen durch Flüssigkeiten (Wheeler) 657. Krystallanalyse, Mischkrystalle und übersättigte Lösungen (Lehmann, O.) 705. Molekularvolumen flüssiger Substanzen (Schiff) 738. Die aus der Dichtigkeit abgeleitete Verwandtschaft einiger Gruppen von Verbb. (Müller-Erbach) 740. Erstarrungspunkt alkalischer Lösungen (Raoult) 785. Molekularvolumen von Salzlösungen (Nicol) 786. Verflüssigung des Sauerstoffs, Stickstoffs und Kohlenoxyds (Wroblewsky und Olszewski) 809.

Thermochemie.

Bleijodid (Berthelot) 19. Chlorwasserstoffäther des Glykols (Berthelot) 34. Chloralkoholat (Berthelot) 35. Glykoläther und Äthylenoxyde (Berthelot) 35. Messung der Verbrennungswärme organischer Substanzen (Luginin) 35. Bestimmung der Verbrennungswärme der Gase (Raabe) 110. Bildungswärme von Kohlenstofftetrachlorid und Perchloräthylen (Thomsen) 110. Chlorverbb. des Jods (Thomsen) 110. Chlorverbb. von S, Se und Te (Thomsen) 110. Verdrängung der Basen in neutralen Salzen (Menschutkin) 164. Bildungswärme der Chromsäure (Berthelot) 241. Chromate (Berthelot) 225. Lösungen von Salicylsäure in Wasser (Alexejeff, V.) 228. Neutralisation der Glykolsäuren durch Basen (Forcrand, de) 306. Einw. des Schwefels auf die Oxyde (Filhol und Senderens) 375. Thermochemische Untersuchungen (Wiedemann, E.) 376. Einw. des Schwefels auf

die alkalischen Phosphate (Filhol und Senderens) 376. Thermochemische Oxydation in wässriger Lösung durch freien Sauerstoff (Mulder) 401. Auflösung der Fluorwasserstoffsäure in Wasser (Guntz) 457. Umw. von Glykolid in Glykolsäure (Forcrand, de) 457. Bildung des Natriumdiglykolats (Forcrand, de) 530. Zersetzungswärme des Ozons (Meulen, van der) 530. Alkoholate des Natriums (Forcrand, de) 580. Bariumalkoholat (Forcrand, de) 582. Bildungswärme der Kaliumfluoride (Guntz) 583. Verbindungswärme zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff (Boillot) 657. Che-

mische Statik (Lachowicz) 658. Kraft der explosiven Substanzen (Berthelot) 740. Über die Explosionswelle (Berthelot und Vieille) 788. Bestimm. der Bildungswärme von schwerverbrennbaren Körpern (Thomson) 801.

Vorlesungsversuche.

Vorlesungsversuch mit Zinkstaub und Schwefel (Schwarz, H.) 20. Vorlesungsversuche (Franchimont) 209. Vorlesungsversuche (Hofmann) 361. Darst. dampfförmiger Übermangansäure (Gawalowski) 501.

III. Anorganische Chemie.

Allgemeines.

Metalloide.

Sauerstoff.

Chlorgehalt des Sauerstoffgases (Wagner) 113. Dichte des flüssigen Sauerstoffes (Wroblewski) 584. Kritische Temperatur und kritischer Druck des Sauerstoffes (Wroblewski) 584. Kritischer Punkt des Sauerstoffes (Sarrau) 673.

Ammoniak des Regenwassers (Houzeau) 168. Bestimm. der Kohlensäure der Luft (Müntz und Aubin) 545. Einfluß der Beleuchtung auf die Luft (Pettenkofer, v.) 813.

Aktivierung des Sauerstoffes (Traube) 20. Verb. von Ozon bei Gegenwart von Platin-schwarz (Mulder und Meulen, van der) 113. Ozon (Mulder und Meulen, van der) 115. Einw. von Luft und Phosphor auf Kohlenoxyd (Remsen und Keiser) 465. Einw. von Ozon auf Kohlenoxyd (Leeds) 585. Wirkung des Ozons (Wagner, A.) 585.

Schwefel.

Spezifisches Gewicht des Schwefelsäuremono-hydrates (Schertel) 35. Pyrosulfurylchlorid (Konovaloff) 115. 327. 328. Nitrososulfide und Nitrosocyanide (Pavel) 116. Pyrosulfurylchlorid (Ogier) 116. Reaktionen zwischen Schwefel und Kohlenstoff (Berthelot) 168. Bildung von Schwefelsäureanhydrid bei Verbrennung von Schwefel (Pierson) 261. Darst. von Schwefelwasserstoff aus Leuchtgas (Taylor) 261. Chlorwasserstoffschwefelsäure (Ogier) 289. Pyrosulfurylchlorid (Ogier) 289. Dissociationsspannung des festen Schwefligsäurehydrates (Rooseboom) 546. Existenz der Pentathionsäure (Smith) 546. 673; (Debus) 547. Elektrolyse von Vitriolöl (Gladstone und Tribe) 585. 673. Darst. der Pentathionate (Shaw) 546. 673.

Selen.

Selenstickstoff (Berthelot und Vieille) 171. Gewinn. von Selen (Bornträger) 572.

Tellur.

Neues Oxyd des Tellurs (Divers und Shimosé) 401. 585. Tellursulfoxyd (Divers und Shimosé) 402. 585. Neue Reaktion der Tellurverb. (Divers und Shimosé) 423. 585.

Chlor.

Elektrolyse chlorsaurer Salze (Lidoff und Tichomirow) 21. Krystallisation des Chlorhydrates (Ditte) 116. Chlor und Brom (Langer und Meyer, V.) 117. Befreiung der Salzsäure von Arsen (Bensemann) 261. Hydrat des Chlors (Maumené) 379. Selen in roher Salzsäure (Hart) 753.

Jod.

Wiedergewinnung von Jod aus Jodrückständen (Gladstone und Tribe) 458. 673.

Brom.

Bromierte Kohlenstoffverb. (Dyson) 117. 329. Darst. reiner Bromwasserstoffsäure (Grüning) 466.

Fluor.

Stickstoff.

Selenstickstoff (Verneuil) 117. Jodstickstoff u. s. w. (Guyard) 673. Untersalpétrige Säure und ihre Salze (Berthelot) 118. Auftreten von salpétriger Säure beim Abdampfen von Wasser (Scheurer-Kestner) 261.

Ammoniak.

Gewinnung von Ammoniak (Richters) 758. Spezifisches Gewicht der Lösungen von Am-

moniak (Lunge) 458. Einw. des Kupferzink-paares auf Stickoxyd (Gladstone und Tribe) 458. 671. Darst. von Ammoniak aus stickstoffhaltigen Substanzen (Beilby) 402. Pyridin im käuflichen Ammoniak (Ost) 675.

Phosphor.

Zersetzung der Phosphate durch Kaliumsulfat (Grandeau) 1. Bildung von Phosphoroxchlorid aus Tricalciumphosphat (Riban) 35. Erstarrungsdauer des überschmolzenen Phosphors (Gernez) 81. Einw. von Phosphor-trichlorid und -tribromid auf Phosphorwasserstoffgas (Wilde) 133. Verb. von Phosphorsäure und Kieselsäure (Haute-feuille und Margottet) 379. Analogie zwischen allotropischen Zuständen des Phosphor und Arsens (Engel) 467. Phosphoresquisulfid (Isambert) 468; (Lemoine) 469. Subsulfide des Phosphors (Isambert) 469. Sulfide des Phosphors (Isambert) 469. Allotropische Zustände des Phosphors (Spring, W.) 497. Weißer Phosphor (Remsen und Keiser) 546. Darst. von Phosphoroxchlorid (Dervin) 676.

Arsen.

Allotropisches Arsen (Engel) 212. Bildung von Arsenwasserstoff (Bischoff, C.) 753.

Antimon.

Antimontrisulfid (Schulze, H.) 379. Antimonpentajodid (Fendleton) 676. Antimon-verb. (Atkinson) 290. 588.

Kohlenstoff.

Verh. des Schwefelkohlenstoffs zu Kaliumpermanganat (Obach) 21. Zers. des Cyans (Berthelot) 21. Kohlensäurehydrat (Ballo) 129. Schwefelkohlenstoff (Friedburg) 212. Wird durch Verbrennen von Kohle, Kohlensäure- oder Kohlenoxydgasbildung befördert? (Ledebur) 253. Einw. von Kohlenoxyd auf Wasserdampf (Maquenne) 379. Allotropische Zustände des Kohlenstoffes (Spring, W.) 497. Antiseptische Eigenschaften der Kohlensäure (Kolbe) 547. Freiwillige Zers. der Oxalsäure (Fleury) 547. Reinigung von Schwefelkohlenstoff (Palmieri) 677. Neue Ähnlichkeit zwischen Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff (Tyndall) 677.

Bor.

Darst. von krystallisierten Boraten (Ditte) 469. Bor (Joly) 585.

Wasser.

Wasserstoffsuperoxyd (Ebell) 2.

Metalle.

Allgemeines.

Einw. von Chlor auf Metalle (Cowper) 213. 329. Härteskala für Metalle (Göfner) 237.

Molekularstruktur und Leitungsfähigkeit der Metalle (Kalischer) 252. Einw. des Phosphorsalzes auf Oxyde (Wallroth) 290. Einw. von Chlorwasserstoffgas auf Sulfate (Hensgen) 677. Basische Sulfate (Habermann) 678. Bildung einiger Sulfide durch Druck (Spring, W.) 497. Einw. von Kaliumpermanganat auf Schwefelverb. (Hönig und Zatzek) 702.

Kalium.

Physikalische Eigenschaften des Kaliums und Natriums (Hagen) 129. Einw. von konzentrierter Schwefelsäure auf Kaliumjodid (Jackson) 470. 585.

Natrium.

Verh. der Alkaliphosphate zu Indikatoren (Tobias) 22. Bildung von Glaubersalz in Ziegeln (Christel) 171.

Ammonium.

Ammoniumarseniat (Hager) 498. Zers. des Ammoniumnitrates durch Hitze (Veley) 498. 678.

Thallium.

Thallium (Schramm) 753.

Calcium.

Chlorkalk und Chlorlithion (Kraut) 2. Härten von Kalkstein (Kessler) 470. Brennen des Gipses (Le Chatelier) 498. Krystallisiertes Calciumsilicophosphat (Carnot und Richard) 585.

Barium.

Aluminate und basische Haloidsalze des Barium (Beckmann) 130. Bariumkalium- und Bariumnatriumorthophosphat (Schulten, de) 290. Hydrate des Baryts (Lescoeur) 499. Hydrate des Baryts (Mau-mené) 501.

Strontian.

Darst. von Strontiumcarbonat aus Célestine (Bolton) 261.

Aluminium.

Fraktionierte Entwässerung des Ammoniumalauns (Mallet) 22. Darst. von Aluminiumchlorid (Riban) 35. Darst. von krystallisiertem Chloraluminium (Gladysz) 262. Das typische Hydrat des neutralen Aluminiumsulfats (Delacharlony, Marguerite) 380. Ein dreibasches Aluminiumoxalat (Mathieu-Plessy) 788.

Beryllium.

Hydrate des Berylloxydes (van Bemmelen) 36. Atomgewicht des Berylliums (Humpidge) 380. 501. (Reynolds) 471. Spektrum des Berylliums und seine Stellung in der Reihe der Elemente (Hartley) 380. 585.

Cer.

Atomgewicht des Yttriums (Cleve) 36. Thorium (Nilson) 171. Chemie der Ceritmetalle (Brauner) 291. 586. Spektren des Skandiums, Ytterbiums, Erbiums und Thuliums (Thalen) 403. Thoriumsulfat (Demarcay) 501. Samarium (Cleve) 585. 675. Erden des Gadolinites von Ytterby (v. Welsbach) 586.

Chrom.

Chromselenit (Taquet) 281. Blaufärbung des Wasserstoffsperoxyds durch Chromsäure (Moissan) 586.

Eisen.

Photochemisches Verhalten des Ferrioxalates (Jodin) 36. Aufbewahrung von Eisenvitriol (Gawalowski) 130. Relative Oxydierbarkeit des Gußeisens, Stahls und Schmiedeeisens (Gruner) 130. Basisches Ferrisulfat (Pickering) 130. Reduktion des oxydierten Eisens mit Kohlenoxydgas (Akerman) 203. Eisenoxyd, Verh. gegen Schwefelwasserstoff (Wright, L. T.) 213. 331. Konstitution der Molekolverbb. (Pickering) 402. Reduktion von Ferricyankalium durch Cyankalium (Bloxam) 678.

Zink.

Geschichte des Zinks (Hofmann) 3. Reinigung des Zinksulfats (Vyvere) 3. Ammoniakalische Bromide und Oxybromide des Zinks (André) 291.

Gallium.

Abscheidung des Galliums (Lecoq de Boisbaudran) 36. 130. 501. 587. 678. 753.

Mangan.

Mangan in dolomitischen Gesteinen (Dieulafoy) 131. Natürliche Bildung von Mangansuperoxyd (Berthelot) 131. Mangansulfid (Gorgeu) 171. Verbb. des Mangansulfites mit den alkalischen Sulfiten (Gorgeu) 171. Atomgewicht des Mangans (Dewar und Scott) 262. Krystallisiertes Kieselfluormangan (Stolba) 292. Manganborat (Thomas) 471. Darst. dampfförmiger Übermangansäure (Gawalowski) 501. Oxyde des Mangans (Christensen) 502.

Kobalt.

Kobaltammoniakverbb. (Maquenne) 213.

Uran.

Darst. krystallisierter Uranate (Ditte) 23. Fluorverbb. des Urans (Smithells) 171. 331.

Zinn.

Fällung des Zinnoxydes aus Natriumstannat (Austen) 132. Krystallisierte Stannate

(Ditte) 291. Sulfide, Selenide und Telluride des Zinns (Ditte) 501. Einw. von Salzsäure auf Zinnsulfür (Ditte) 578.

Gold.

Goldverbb. (Schottländer) 502. Goldoxydul (Carnot) 629.

Platin.

Platinbasen (Gerdes) 132. Ammonplatindiammoniumverbb. (Drechsel) 133. Verh. von Platin gegen Kohlenoxyd oder Wasserstoff (Traube) 133.

Palladium.

Künstliche Darst. von Osmiridium (Debray) 4. Kaliumiridiumsulfat (Lecoq de Boisbaudran) 458.

Blei.

Doppelsalze des Bleies (André) 502.

Kupfer.

Spezifisches Gewicht von käuflichem Kupfer (Watson) 588.

Wismut.

Wismutverbb. mit zwei Halogenen (Atkinson) 290. 588.

Wolfram.

Wolframverbb. (v. Knorre) 331. Neues Bariumborowolfram (Klein) 504. Reaktionen der Rhodiumsalze (Lecoq de Boisbaudran) 36. 130. Kaliumiridiumsulfat (Lecoq de Boisbaudran) 458. Rhodiumammoniakverbb. (Jørgensen) 502. Ammoniumbleichloride und Bleioxychloride (André) 213. Reduzierende Wirkung von Bleischwamm (Gladstone und Tribe) 503. 678. Einw. von Bleisulfid auf die metallischen Chloride (Levallois) 503. Gelbes und rotes Bleioxyd (Geuther) 587. Silberoxydul (Pillitz) 133. Dimorphismus des Silberjodids (Mallard und Le Chatelier) 587. Silbernitrocyamid (Bloxam) 678. Einw. von Arsenwasserstoff auf Silberlösung (Otto) 678. Knallquecksilber (Ehrenberg) 503. Freiwillige Oxydation des Quecksilbers (Macaluso) 788. Basische Sulfate des Kupfers (Pickering) 380. 588. Basisches Ammoniumkupfersulfat (Pickering) 504. Kupferoxydhydrat (Löwe) 504. Löslichkeit von Kupfersulfid in alkalischen Sulfomolybdaten (Debray) 504. Fluoride und Oxyfluoride des Molybdäns (Mauro und Panebianco) 22. Reduktion der Wolframverbb. (v. d. Pfordten) 133. Borowolfram (Klein) 390.

Titan.

Höhere Oxydationsstufe des Titans (Weller)
37. Titanverbb. (Piccini) 788.

Vanad.

Trennung der Vanadinsäure von Metallen
(Halberstadt) 133.

Legierungen.

Kupferlegierungen (Beyer) 504.

IV. Organische Chemie.**Allgemeines.**

Umw. organischer Chloride in Jodide (Van Romburgh) 87. Affinitätsgrößen des Kohlenstoffs (Geuther) 481. Zers. organischer Körper durch das elektrische Effluvium (Maquenne) 593. Wirkung von Kaliumdichromat und Halogenen auf organische Substanzen (Godefroy) 151. Verh. von vegetabilischen Geweben und von Stärke und Kohle zu Gasen (Boehm) 710. Gesättigte und ungesättigte Ester (Weger) 740.

Reihe der fetten Körper.**Kohlenwasserstoffe.**

Acetylderivate (Sabanejeff) 482. Siedepunkte der Äthan- und Äthylenhaloidverbb. (Sabanejeff) 482. Tribromäthylen (Sabanejeff und Dworkowitsch) 482. Einw. der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe auf Merkurisalze (Kutscheroff) 23. Äthylenchlorobromid und Abkömmlinge des Äthylenchlorosulfoeyanids (James) 49. 340. Normale Paraffine (Schorlemmer und Thorpe) 133. Chlorierung der Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Petroleums (Markownikoff und Ogloblin) 220. Aldehydäthylchlorid (Bachmann) 481. Äthylidenoxychlorid (Laatsch) 481. Verh. von Acetalen zu Alkoholen (Bachmann) 481. Butylen und Derivate (Puchot) 482. Derivate des Hexylens aus Mannit (Henry) 593. Nitroderivate des Äthylenwasserstoffs (Villiers) 593. Isomere des Monochlorallyljodids (Van Romburgh) 87. Umw. von primärem Propyl in sekundäres (Gustavson) 228. Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe (Lachowicz) 740. Natur der Schlagwetter (Hilt) 555. Galizisches Petroleum (Lachowicz) 740. Spezifisches Gewicht von Paraffin (Beilby) 740. Konstitution der Nitrosokörper (Meyer, V., und Ceresole) 133.

Alkohole.

Einw. von Kohlenoxyd auf Alkoholate (Schröder) 740.
Alkoholtabelle (Dahm) 133.

Amylalkohol, als Nebenprodukt bei der Alkoholgärung (Le Bel) 482. 638.

Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{30}$ aus Allyldimethylcarbinol (Nikolsky und Saytzeff) 183. Substanz, welche bei der Darst. des Allyldimethylcarbinols erhalten wird (Dieff) 483.

Bromsubstitutionsprodukte des Äthans und Äthylens (Anschütz) 790.

Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{30}$ aus Allyldipropylcarbinol (Reformatsky) 483.

Oxyde der Reihe $C_n H_{2n} O$ (Eltekoff) 228.

Trimethylen glykol und Trimethylenhase (Niederist) 133. Einw. von Aldehyd auf Propylglykol (de Gramont) 594.

Beständigkeit des Trimethylcarbinols (Pawlewski) 134. β -Butylglykol (Würtz) 660.

Einw. von Kohlenoxydgas auf ein Gemisch von Natriumacetat und Natriumisoamylat (Pötsch) 483.

Hexylenoxyd (Henry) 711.

Zurückbildung von Glycerin aus Nitroglycerin (Bloxam) 293. Einw. von salpetriger Säure auf Glycerin (Masson) 484. 679. Konstitution der natürlichen Fette Wanklyn und Fox) 594. Einw. von Glycerin auf gewisse ätherische Lösungen (Méhu) 712.

Einw. von Ameisensäure auf Erythrit (Henninger) 484.

Anhydrid des Mannits (Fauconnier) 23. Mannit in der Ananas (Lindet) 595. Neuer Abkömmling des Mannits (Geuther) 742.

Säuren.

Lactone (Hjelt) 402. Neue Caprolactone (Gottstein) 402. Neues Hepto- und Oktolacton (Young, S.) 402. Ungesättigte Säuren (Fittig) 402. Zwei neue Caprolactone (Gottstein) 402. Zers. der substituierten Acetylessigsäure (Young, S.) 402. Cumarilsäure (Fittig und Ebert) 403. Cumarin (Ebert) 403. Deltalacton der normalen Capronsäure (Wolff, L.) 403. Einw. von Schwefelsäure auf Zimmtsäure (Erdmann) 403. 703. 717. Hydropiperinsäure und Piperhydronsäure (Buri) 403. Itamalsäure, Paraconsäure und Aconsäure (Beer) 403. Phenylbutyrolacton und Phenylparaconsäure (Jayne) 403. Phenylhomoparaconsäure (Penfield) 403. Phenylloxypivalinsäure

(Fittig und Jayne) 403. Synthese alkylsalpetriger Säuren (Chancel) 484. Zers. der Ameisensäure durch das elektrische Effluvium (Maquenne) 134. Anhydride und gemischte Anhydride der Essigsäure (Anthoine) 791. Acetylendicarbonsäure (Bandrowski) 135. Tetrabrompropionsäure (Hill und Mabery) 177. Verh. der Dichlorpropionsäure gegen molekulares Silber (Beckurts) 262. Synthese des Tyrosins (Erlenmeyer und Lipp) 742. Bei der Synthese von Tyrosin gewonnene Derivate der Zimmtsäure (Erlenmeyer und Lipp) 742. Einfluß des asymmetrischen Kohlenstoffatoms auf Äthane (Just) 741. Optisches Drehungsvermögen von Leucin und Cystin (Mauthner) 486. Azaurolessäuren (Meyer, V., und Constam) 37. Methylsulfonsäure (Nithak) 486. Salze der Sulfonsäuren (Geuther) 486. Taurobetaïn (Brieger) 595. Akryl- und Propionsäuren (Hill) 213. Addition der unterchlorigen Säure zu β -Crotonsäure (Melikoff) 38. Monohalogen substituierte Crotonsäuren (Friedrich) 742. Tetrinsäure (Pawlow) 595. Glyoxalin (Radziszewski) 135. Verh. der Malonsäure gegen Methylal etc. (Thompson) 491. Einw. von Natriumäthylat auf das symmetrische Natriumdibromsuccinat (Mulder und Hamburger) 135. Isopropylbernsteinsäure oder Pimelinsäure (Roser) 743. Einw. von Fünffachchlorphosphor auf Succinylchlorid (Kauder) 742. Pimelinsäure (Bauer) 596. Suberin des Korkes (Meyer, A.) 818. Terebinsäure (Roser) 743. Säure der Reihe $C_n H_{2n-4} O_6$ (Bauer) 596. Weinsäure (Grosjean) 38. 596. Trockene Destillation der Weinsäure und Citronensäure (Freydl) 293. Citronensäure (Grosjean) 38. 596. Reinigung mit Eisen verunreinigter Citronensäure (Meyke) 486. Isomere Glykonsäuren (Herzfeld) 743. Doppelsalze der Schleimsäure (Klein) 486. Verbb. aus der Pyrrrolreihe (Ciamician und Dennstedt) 39.

Äther.

Kritische Temperaturen der zusammengesetzten Ester (Pawlewski) 24. Bildung der zusammengesetzten Äther (Schwab) 403. 417. Bestimm. der Isomerie der Säuren (Menschutkin) 743. Umw. des Propylbromides in Isopropylbromid (Aronstein) 84. Reaktionsfähigkeit der Halogene in den gemischten Haloidäthern (Henry) 340. Darst. von Propyljodid (Chancel) 486. Umsetzungen tertiärer Alkyljodüre (Bauer) 744. Neues Produkt der langsamen Verbrennung des Äthyläthers (Legler) 420.

Einw. von Chloroform auf Natriummalonsäureester (Conrad und Guthzeit) 135. Darst. der Äther der Trichloressigsäure (Clermont) 214. Spezifische Volume der Ester der Fettreihe (Elsässer) 486. Thioxalsäureäther (Morley und Saint) 744. Acetessigeste, Darst. (Matthews und Hodgkinson) 135. Abkömmlinge des Acetessigäthers (Wedel) 596. Konstitution des Acetessigesters und die des Benzols (Geuther) 597. Dinitrophenylacetessigeste (Heckmann) 744. Einw. von Essigsäureanhydrid auf Epichlorhydrin (Franchimont) 84. Einw. von Kaliumbenzoat auf Tribromhydrin (Romburgh, van) 86. Isomere dichlorwasserstoffsäure Glycide (Reboul) 135. Einw. von Triäthylamin auf symmetrisches Trichlorhydrin (Reboul) 135. Formine des Glycerins (Romburgh, van) 137. Ein Bromhydrin aus Glycerin (Veley) 177.

Aldehyde.

Kondensationsprodd. des Isobutylaldehyds (Perkin) 50. 343. Kondensationsprodd. von Aldehyden (Matthews) 263. 488. Kondensationsprod. der Aldehyde (Lieben und Zeisel) 293. 597. Einw. von Benzaldehyd auf Malonsäure (Claisen und Crismer) 490. Einw. von Fettaldehyden auf Malonsäure und auf Äthylmalonat (Komnenos) 491. Kondensation des Acetessigäthers mit Aldehyden (Claisen und Matthews) 491. Einw. von Aldehyden auf Ketone, Malonsäure und Acetessigäther (Claisen) 496. Umw. der Kohlenwasserstoffe in die entsprechenden Aldehyde (Etard) 744. Kondensationsprodd. des Önanthols (Perkin) 50. 137. 343. Paraldehyd (Franchimont) 89. Einw. von Säureanhydriden auf Aldehyde u. s. w. (Franchimont) 90. Darst. acetonfreien Isobutylaldehyds (Fossek) 598. Derivat des Isobutylaldehyds (Fossek) 598. Einw. von Ammoniak auf Propionaldehyd (Waage) 679. Base, die vom Crotonaldehyd deriviert (Combes) 492. α -Dichlorcrotonaldehyd (Natterer) 598. Cellulosezucker (Flechsigs) 598. Furfurin (Bahrman) 386.

Ketone.

Kondensationsprod. von Ketonen und Aldehyden (Ponder) 818. Einw. von Benzoesäureanhydrid auf Epichlorhydrin (Romburgh, van) 84. Einw. von Benzoesäureanhydrid auf Monochloraceton und Pyruvylbenzoat (Romburgh, van) 86. Nitrosoketone (Treadwell und Westenberg) 137. Zersetzungsprod. des α -Fluorboracetons (Landolf) 294. Sulfocyanaceton (Tscherniac und Hellon) 295. Pentachloraceton (Clötz, Ch.) 492. Methyl- β -Butylketon (Wislicenus) 753.

Metallorganische.

Amine, Amide, Imide, Phosphine, Sulfine.

Acetoxime (Janny) 137. Aldoxime (Petracek) 138.

Salzsaures Hydroxylamin (Meyer, V.) 137. Sulfoeyanpropimin (Tscherniac und Norton) 214. Einw. von Zinkäthyl auf die Amine und Phosphine (Gal) 295. Kyanmethin (Meyer, E. von) 343. Darst. von Diäthylamin (Romburgh, van) 409. Einw. des Kupferzinkpaars auf Hydroxylamin (Gladstone und Tribe) 492. 680. Glutamin (Schulze, E., und Boßhardt) 661. Einfluß des Salpetersäureanhydrides auf Amidokörper (Franchimont) 680. Kyanäthin (Meyer, E. von) 51.

Einw. von Phosphorpentachlorid auf Säureamide (Wallach) 39. Einw. von Säuren auf Acetamid (Ostwald) 51. Abscheidung des Asparagins aus Flüssigkeiten (Schulze, E.) 138. Metallderivate der Amide (Gal) 421. Darst. von Acetamid (Schulze) 513. Succinimid (Landsberg) 59.

Synthese pyridinartiger Verbb. aus Acetessigäther und Aldehydammoniak (Hantzsch) 42. Im Pyridinkern substituierte Chinolinderivate (Friedländer und Weinberg) 138. Pyridin (Weidel und Russo) 138. Isomerie in der Pyridinreihe (Koninek, O. de) 215. Azyline (Lippmann und Fleißner) 681. Propargylsäure (Bandrowski) 138.

Kohlhydrate.

Elementare Zusammensetzung der Reisstärke und Bestimm. derselben (Salomon, F.) 52. Einw. von Brom auf Cellulose und Stärke (Franchimont) 514. Die Stärke (Salomon) 662.

Nitrosaccharose (Elliot) 42. Verhalten der Dextrose zu ammon-alkalischer Silberlösung (Tollens) 681. Honig von Sumatra (Franchimont) 138. Saccharin und Saccharinsäure (Kiliani) 177. Konstitution der Zuckerarten (Zincke) 515. Saccharon und Saccharin (Kiliani) 516. Einw. von Licht und Wärme auf Zucker (Gladstone und Tribe) 514. 681. Alkohol aus Melonensaft (Levat) 662. Krystallisationsverhältnisse des Melassezuckers (Schaaf) 662. Bildung des Saccharins aus Glykosen (Scheibler) 712. Maltose (Herzfeld) 755. Einw. der Kohlensäure auf Zuckerkalklösungen (Loiseau) 818.

Chemie der Bastfaser (Croß und Bevan) 42. 177. Vegetabilische Fasern (Webster) 43. 177. Oxydation der Cellulose (Croß und Bevan) 43. 177. Quellungsverfahren zur Unterscheidung der Stärke (Symons) 175. Oxydation der Cellulose (Schmid, H.).

Cyanderivate.

Bildung von Cyanwasserstoff (Schoor) 683. Darst. von Rhodan ammonium (Schulze) 514.

Normale Cyanursäure (Mulder) 177. Normalcyanursäure (Mulder, E.) 792. Biuretdicyanamid (Rasinski) 343. Biguanid (Emich) 518. Äthylbiguanid (Emich) 598. Methylbiguanid (Reibenschuh) 598.

Kohlensäurederivate.

Verbb. aus der Gruppe der Kreatine und Kreatinine (Duvillier) 518. Synthese der Harnsäure (Horbaczewski) 24. Barbitursäurederivate (Conrad und Guthzeit) 178.

Reihe der aromatischen Körper.

Allgemeines.

Hydroxylierung durch direkte Oxydation (Meyer, Rich.) 755.

Kohlenwasserstoffe.

Additionsprodd. von Nitroderivaten mit Kohlenwasserstoffen (Hepp) 52. Reaktionen mit Aluminiumchlorid und -bromid (Gustavson) 344.

Darst. von Azoxybenzol (Molcanowsky) 24. Trinitroderivate des Benzols (Hepp) 52. Benzole (Meyer, V.) 178. Sogenannte Nitrosomethylbenzolverbb. (Gabriel) 178. Chlor- und Bromoxylderivate des Benzols (Benedikt) 345. Einw. von Allylchlorid auf Benzol (Wispek und Zuber) 518.

Direkte Substitutionsprodd. des Azobenzols (Janovsky) 43.

p-Dichlorazobenzolmonosulfosäure (Calm) 24. Azobenzoldisulfosäuren (Rodatz) 52. Gebromte Azobenzoldisulfosäuren (Rodatz) 53. Sulfosäuren des Oxyazobenzols (Willing) 54. Amidoazobenzolparasulfosäure (Janovsky) 598.

Trinitroderivate des Toluols (Hepp) 52. Flüssiges Dinitrotoluol und Nitrotoluidin (Bernthsen) 178.

Azoxytol (Samonow) 24.

Mesitylen (Robinet und Colson) 215. 519. Darst. des Mesitylens (Varenne) 755.

Durol- und Dinitrodurylsäure (Gißmann) 407. p-Diäthylbenzol (Aschenbrandt) 407. Oxydationsprod. des Diäthylbenzols (Allen und Underwood) 598.

Neuer Kohlenwasserstoff (Louise) 43. Amylbenzol (Dafert) 296. Einw. von Brom auf Kohlenwasserstoffe (Schramm, J.) 519. Isomeres des Laurols (Renard) 599. Derivate des Amylbenzols (Dafert) 599.

Derivate des Fluorens (Hodgkinson und Matthews) 216. 408. p-Normaldiisopropylbenzol (H. Körner) 408.

Phenole.

Methylation der Phenole (Vincent) 600. m-Benzyltoluol (Senff) 756.

Verbb. des Benzotrichlorids mit Phenolen und Phenylaminen (Döbner) 520.

Einw. von Bromacetophenon auf Phenole (Möhlau) 24. Neue Nitroverbb. des Phenols (Henriques) 54. p-Azophenol (Bohn und Heumann) 178. Einw. von Schwefel auf Phenolnatrium (Haitinger) 296. Phenolabkömmlinge (Henry) 408. Nebenprod. von der Darst. des Aurins (Claparede und Smith) 519. 683. Einw. von Allyljodid auf Phenol (Frankland und Turner) 520. 683. Einw. von Chlor auf Penta-chlorphenol (Benedikt und Schmidt, von) 600. Einw. von Phosphortrisulfid auf Phenol und Kresol (Geuther) 756. Viertes Monobromphenol (Fittica) 756. Massenwirkung und Zeitverbrauch bei der Inversion der Saccharose (Urech) 24. Fluoresceinreaktion (Knecht) 54. Isomere des Pyrokressols (Schwarz) 178. Derivate der isomeren Phenole (Armstrong und Rennie) 263. Thymolderivate (Richter, A. K.) 600. Chinone und Hydrochinone (Nietzki) 54. Benzochinon (Scheid) 520. Benzochinon (Hesse) 759. Einw. von salpetriger Säure auf Guajakol (Herzig) 150. Mononitrosoresorcin (Fèvre) 385. Nitrosoresorcin-sulfosäure (Hazura) 602. Verdrängung von Brom durch Chlor im Tribromresorcin (Benedikt und Schmidt, von) 602. Orcin und andere Dioxytoluole (Nevile und Winther) 54. 178. Oxyhydrochinon (Barth und Schreder) 298. Einw. von Jodkalium auf Tribromphloroglucin (Benedikt und Schmidt, v.) 602. Cöralignol (Pastrovich) 299. Pikamar (Pastrovich) 299.

Alkohole.

Derivate des Diphenyls (Lellmann) 178. Duplothiaceton (Spring) 603. Neues Glycerin (Colson) 663.

Äther.

Phenylirte Kohlensäureäther (Hentzschel) 178. Äther der Phtalsäure (Friedel) 421. Dreibasischer Phenylameisensäureäther (Tiemann) 181. Nitrophenyläther der dreibasischen Ameisensäure (Weddige) 54. Äthylenäther der Nitrophenole und der Oxybenzoesäure (Wagner, E.) 264. Aromatisches Tribromhydrin (Colson) 307. Darst. von Phenetol (Kolbe) 520. Substitutionsprodd. der Phenoläther (Städel) 520. Darst. von Nitrophenetol (Kolbe) 521. Samen von Lein und Sesam (Langlebert) 521. Diazoderivate des Nitrobenzylcyanids (Perkin) 181. 344.

Aldehyde.

o-Amidobenzaldehyd (Friedländer) 24. Amarin (Claus) 55. Lophin (Armstrong) 55.

Lophin, Amarin und Glyoxalin (Japp) 55. 181. Isomere Nitrometoxylbenzaldehyde (Tiemann und Ludwig) 181. Darst. von Benzaldehyd 264. Amarin (Bahrmann) 386. Kondensationsprod. von Benzaldehyd mit Malonsäure und Isobernsteinsäure (Stuart) 758.

Isovanillin (Wegscheider) 181.

Säuren.

Gepaarte Schwefelsäuren (Kossel) 521. Aluminiumbenzoate (Quillart) 183. Verh. der Benzoesäure in der Kalischmelze (Barth und Schreder) 183. Salze von drei Dialkylbenzoedischschwefelsäuren (Stengel) 522. Zwei Dialkylisäthiondischwefelsäuren (Engelcke) 522. Neue Amidosäuren (Curtius) 56. Benzoylessigsäure (Baeyer) 183. Dibrommesitylsäure (Süßenguth) 58. Monobrompseudocumolsäure (Süßenguth) 58. Zersetzungsprod. der Salicylsäureanhydride (Goldschmidt) 293. Verh. der Oxybenzoesäure gegen Ätzbaryt (Klepl) 344. Destillationsprod. des p-oxybenzoesäuren Kalkes (Goldschmidt) 307. Produkte der trocknen Destillation von p-Oxybenzoesäure (Hempel) 683. Brenzcatechincarbonensäuren, Jod- und Oxy-salicylsäuren (Miller) 758. Eichenrindengerbsäuren (Etti) 663. Protocatechugerbsäure und Anhydride arom. Oxy-carbonensäuren (Schiff) 58. Trennung des Nickels von Kobalt (Vorrmann) 391. Einw. von Phtalsäureanhydrid auf Amidosäuren (Drechsel) 522.

Metallorganische.

Aromat. Antimonverbb. (Michaelis und Reese) 183.

Amine, Amide, Imide, Nitrile, Phosphine.

Gesetzmäßigkeiten bei der Substitution aromatischer Amine (Langer) 58. Oxalsäurederivate des m-Nitro-p-Toluidins und des m-p-Diamidotoluols (Hinsberg) 183. Überführung von Toluylendiamin in Amido-kresol- und γ -Orcin (Wallach) 183. Vier metamere Benzoylanisyläthylhydroxylamine (Pieper) 421. Diazoderivate des Tribromanilins (Silberstein) 387. Dinitrodiäthylanilin (Romburgh, van) 409. Trennung von Anilin und p-Toluidin von o-Toluidin (Lewy, L.) 523. Trennung von p-Toluidin und o-Toluidin (Lewy, L.) 523. Nitroderivate der Mono- und Dialkylaniline (Romburgh, van) 689. Krystallis. Cumidin (Hofmann) 183. Phenylendiamine (Lellmann) 183. Vom Phenylendiamin abgeleitete Azo- und Disazo-verbb. (Wallach und E. Schulze) 183. Phenate der Amidobasen (Dale und Schor-

lemmer) 264. 422. Perjodide (Dafert) 663.
 m-Isocymidin (Kelbe und Warth) 792.
 Diphenyldiisindolazofarbstoffe (Möhlau) 24.
 Geschichte der Azofarbstoffe (Wallach und B. Fischer) 183. Indulingruppe (Witt und Thomas) 183. 389.
 Base aus Benzenylisodiphenylamidin (Bernthsen) 184. Phenylxyacetimidoäther (Beyer) 758. Phenylxyamidin (Beyer) 758.
 Darst. neuer Azo- und Diazoverbb. (Wallach) 184.
 m-Amidobenzamid (Schiff) 491.
 Organische Thiobasen (Mylius) 819.
 Bildung und Zersetzung des Formanilids etc. (Tobias) 25. Bildung und Zersetzung des Acetanilids (Menschutkin) 59. Anilidbildung (Tobias) 184.
 Phtalimid (Landsberg) 59.
 Geschichte der Metanitride (Staedel) 184.
 Polymeres Trichloracetnitril (Weddige) 759.
 Nitro- und Amidoderivate des Azobenzols (Janovsky) 693.
 Phenylester der phosphorigen Säure (Noack) 523.
 Oxalsäurederivate des m-Nitro-p-Toluidins und des m-p-Diamidotoluols.

Kohlensäurederivate.

Tyrosinhydantoinensäure (Jaffe) 531.
 Darst. von symmetrischem Diphenylharnstoff (Hentschel) 663.
 Aromatische Diamine (Lellmann) 760.

Styrolderivate.

Styrolderivate (Zincke) 532. Styroldisulfocyanid (Nagel) 532.
 Darst. von Zimmtsäure (Farbwerke etc.) 264.

Phenylacetylengruppe.

Diphenylgruppe.

m-Benzoylbenzoesäure (Senff) 756.

Ketone.

Ketone der aromatischen Reihe (Staedel) 533.
 Benzoylmesitylen (Louise) 216. m-Tolylphenylketon (Senff) 756.
 Darst. von Diphenylketonäther (Perkin) 61. 389. Diphenylketonoxyd, Derivate desselben (Perkin, A. G.) 533.
 Acetophenonanilid (Möhlau) 25.
 Bromacetophenon (Möhlau) 25.

Indigogruppe.

Darst. von Indigblau aus o-Nitrobenzaldehyd (Baeyer und Drewsen) 148.
 Isatin (Kolbe) 533. Acetylsatin und Acetylisatinsäure (Kolbe) 665.
 Diphenyldiisindol (Möhlau) 25. Synthese von Indol aus Cuminol (Widman) 25.

Terpene und Campher.

Ledumcampher (Hjelt und Collan) 25. Physikalische Isomerie des Monochlorcamphers (Cazeneuve) 60. Chlornitrocampher (Cazeneuve) 307. Kohlenwasserstoff aus Campher (Armstrong) 609. Einw. von Natrium auf Campher (Kachler und Spitzer) 665. Menthylchlorid (Arth) 665. Bildungsweise des isomeren Dibromcamphers (Kachler und Spitzer) 665. Dibromcampher (Kachler und Spitzer) 666. Oxycampher und β -Dibromcampher (Kachler und Spitzer) 666.

Naphthalingruppe.

Zwei isomere Benzyl-naphtaline (Vincent und Roux) 666.

Erstarrungspunkt verschiedener Gemenge von Naphtalin- und Stearinsäure (Courtonne) 4. Molekularverbb. von Naphtalin und Benzol mit Antimonttrichlorid (Smith und Davis) 61. Nitroderivate des Naphtalins (Merz und Weith) 61. Bromderivate des Naphtalins (Meldola) 61. 148.
 α -Cyannaphtalinsulfonsäure (Dutt) 230.
 Einw. von Dibromnaphtol auf Amine (Meldola) 148.
 α -Naphtoylcyanid (Boessneck) 149.
 Darst. von Monosulfosäure des β -Naphtylamins (Badische Anilin- und Sodafabrik) 265. α - und β -Naphtochinolin (Skraup und Cobenzl) 609.

Phenanthren- und Anthracengruppe.

Dichlorphenanthren (Lachowicz) 760.
 Bildung des Anthracens (Henzold) 536.
 Derivate des Pyrens (Goldschmiedt u. Wegscheider) 389.
 Phenanthrenchinon und Acetessigäther (Japp und Streatfield) 61. 149. Einw. von Salzsäure auf Caffein (Schmidt, Ernst) 538.

Weniger bekannte Körper.

Violaquercitrin (Mandelin) 537.
 Mekonsäure und Derivate (Mennel) 149.
 Guajakonsäure und Guajakharzsäure (Herzig, J.) 150. Oxydation von Kynurin und Kynurensäure (Kretschy) 308. Agaricinsäure (Jahns) 389. Derivate der Opiansäure (Wegscheider) 389. Vulpinsäure (Spiegel) 537. Rhizopogonsäure (Oudemans) 793.
 Rohes Chinolin aus Brucin und Cinchonin (Oechsner) 65. Verh. des Lupinins zu wasserentziehenden Agenzien (Baumert) 65. Caffein, Theobromin (E. Fischer) 66. Vollständige Chlorierung des Chinolins (Smith u. Davis) 66. Xanthin, Guanidin (Fischer, E.) 66. Chinolin aus Steinkohlenteer und aus Chinaalkaloiden (Hoogewerff u. van Dorp) 69. Cinchonin (Weidel u. Hazura) 70. Pyridinderivate des Cinchonins (de Koninck, O.) 70. Spezifisches Drehungsvermögen einiger Alkaloide (Tykociner)

71. Oxalsäure zur Gewinnung von Alkaloiden (Allessandri) 172. Alkaloide der Brechnuß (Shenstone) 184. 390 Chinaldin (Doebner u. v. Miller) 184. Hydroconchin und Conchinin (Hesse) 184. Optisches Drehungsvermögen einiger Nicotinsalze (Schwebel) 184. Spezifisches Rotationsvermögen des Apocinchonins und Hydrochlorapocinchonins (Oudemans) 184. Caffein (Biedermann) 265. Darst. des Äthoxychinolintetrahydräts (Fischer, O.) 265. Darst. von Methoxychinolintetrahydräts (Fischer, O.) 265. Colchicin und Colchicin (Zeisel) 308. Derivate des Strychnins (Hanriot) 309. Phenolchinolin (Grimaux) 309. Lepidin (Hoogewerff u. van Dorp) 310. Cyanin des Chinolins (Hoogewerff u. van Dorp) 311. Farbstoffe, von Chinolin und Lepidin (Hoogewerff u. van Dorp) 424. Tropin (Merling) 434. Darst. von Methylchinolin aus o-Nitrobenzylidenacetone (Farbwerke) 435. Offizinelles Veratrin (Rosetti) 425. Löslichkeit von Strychnin in Säuren (Hanriot u. Blarez) 436. Quaternäre, vom Oxychinolin abstammende Base (Wurtz) 436. Chinaalkaloide (Wood u. Barret) 538. Konstitution des Atropins (Ladenburg) 538. Säure, welche bei der Oxydation des Strychnins entsteht (Hanriot) 538. Einw. von Salzsäure auf Xanthin (Schmidt) 539. Fäulnisalkaloide (Brieger) 539. Ptoinae (Husemann) 539. (Guareschi u. Mosso) 539. Theobromin (Schmidt, Ernst u. Pressler) 539. Vork. von Caffein im Kakao (Schmidt, E.) 539. Ptoinae (Arnold, E.) 540. Derivate des Dipyriddyls (Skraup u. Vortmann) 610. Caffein und Theobromin (Maly und Andreasch) 612. Ferro- und Ferricyanstrychnin und ein Oxystrychnin (Beckurts) 612. Vermutliche Umw. von Brucin in Strychnin (Hanriot) 612. Darst. von Dichinolin (Tresidder) 613. Cinchonamin (Arnold) 612. Ptoinae (Casali) 613. Alkaloide der An-

gusturarinde (Körner und Böhringer) 613. Neues Alkaloid von Cannabis indica (Hay) 667. Absorption des Morphins (Barth und Weidel) 695. Papaverin (Goldschmiedt) 696. Arbutin (Habermann) 697. Konstitution des Chinins und Chinidins (Skraup) 693. Fäulnisalkaloide (Maaß) 712. Verh. von Strychnin im Organismus und gegen Permanganat (Plugge) 713. (Hoogewerff und Van Dorp) 794. Eiweißkörper der Pflanzkerne und der Preßrückstände von Sesamsamen (Ritthausen) 71. Verhalten des Conglutins aus Lupinensamen zu Salzlösungen (Ritthausen) 71. Verhalten des Legumins zu Salzlösungen (Ritthausen) 184. Zersetzungsprodukte der Eiweißkörper durch Säuren (Schulze, E.) 230. Ist Casein ein einheitlicher Stoff? (Hammarsten) 541. (Danilevsky, A.) 541. Glutin, Chemie dess. (Weiske) 541. Pepton des Gelatins (Tatarinoff) 697. Bemerkung zu Baumann's Kritik (Loew) 614. Konstitution des Albumins (Loew, O.) 614. Leben des Protoplasmas (Loew, O.) 514. Andromedotoxin (Plugge) 72. Destillationsprodukte des Kolophoniums (Renard) 72. Giftiges Prinzip von Andromeda Japonica Thunb. (Eykmann) 72. Ätherische Öle (Beilstein und Wiegand) 184. Ederichöl (Valenta) 184. Gefärbte ätherische Öle (Hock) 205. Angelicaöl (Naudin) 233. 437. Wirksame Substanz der Andromeda japonica Thunb. (Eykmann) 542. Pyrogene Zersetzung des Kolophoniums (Renard) 615. Carvol (Beyer, A.) 713. Hämatoxilin und Hämatein (Erdmann und Schulze) 437. Extraktion von Farbstoffen (Palm) 615. Colocynthin (Henke) 266. Laserpitin (Kütz) 266. Reichenbach's Picamar (Niederist) 615. Curcumaöl (Jackson und Menke) 438. Substanzen aus der Curcumawurzel (Jackson und Menke) 438. Gift in Lupinen (Arnold, C.) 542. Saponin (Stütz) 547.

V. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Allgemeines.

Gärung und Fermente (Liebermann, J.) 271. 282. Eigenschaft des Invertins (Bourquelot) 346. Einwirkung von Verdauungssäften auf die Fermente (Falk) 438. Sauerstoffentwicklung aus Wasserstoffsäureoxyd durch Fibrin (Béchamp) 5. Umwandlung der Nitrate in Nitrite (Gayon und Dupetit) 73. Buttersäureferment der Ackererde (Deherain und Maquenne) 184. Die Gase, die sich bei Umwandlung des Gras in Heu entwickeln (Frankland und Jordan) 346. Brodgärung (Chicandars)

439. 641. (Mousette) 549. (Marcano) 548. (Boutroux) 514. Reduktion von Nitraten durch Fermente (Springer) 548. Über Fermente (Baginsky) 549. Einfluß der Reaktion auf die Gärung (Detmer) 549. Gärung außerhalb der Hefezellen (Mayer, A.) 615. (Nägeli) 616. Bakteriengärung der Eiweißkörper (Gautier) 617. 618. Gärung des Rohrzuckers durch Ackererde (Deherain und Maquenne) 713. Hausschwamm (Wagner, A.) 714. Bildung von Alkohol bei der Brodgärung (Marcano) 808. Bestimm. der entwicklungsfähigen Luftspitze (Emmerich) 809. Bakterien der Faeces (Bienstock) 809.

Pflanzenchemie.

Bestandteile der Pflanzen.

- Mehl (Balland) 698. 746. Blaufärbter Zelleninhalt in der Kleberschicht von Roggenkörnern (Egger) 618.
 Önocyanin (Maumene) 5. Nebenprodukt des Chlorophylls (Borodin) 548. Giftige Substanz der eßbaren Pilze (Dupetit, G.) 73. Ameisensäure und Essigsäure in den Pflanzen (Bergmann) 184. Oxalsäuregehalt der Kartoffeln (Siewert) 335. Koniferin in der Zuckerrübe (Lippmann) 388. 411. Neue Säure im Rübensaft (E. O. v. Lippmann) 550. Stickstoffhaltige Bestandteile von *Lupinus luteus* (Schulze und Barbieri) 552. Römische Camille (Naudin) 641.
 Blätter von *Fraxinus excelsior* (Gintl u. Reinitzer) 73. — Schlesische Zuckerrübe (Leplay) 73. 286. — Bohnen von *Soja hispida* (Meissl u. Boecker) 619. — Banane (Ricciardi) 685. — Früchte und Fruchtsäfte (R. Kayser) 714.

Pflanzenphysiologie.

- Derivate der Mekonsäure (Ost) 265. 347. Einfluß metamerer Subst. im Boden auf das Wachstum v. *Nicotiana longiflora* (Keynolds) 74. — Zuckerrüben (Corenwinder) 74. — Mais (Leplay) 78. 186. — Chlorophyllfunktion, Assimilation und Atmung der Pflanzen (R. Sachsse) 121. 151. — Verteilung der Energie im Sonnenspektrum und das Chlorophyll (Timirjaseff) 186. — Zellinhalt der Pflanzen (Griffiths) 273. 440. — Wirkung von Regen etc. auf die Pflanzen (Wiesner) 316.
 Stärkebildung aus Zucker (Boehm) 317. 333. Vegetation des Mais, Rolle der Kieselsäure dabei (Jodin) 619.

Agrikulturchemie.

- Neue Guanolager in Australien (Griffiths) 75. — Afrikanischer Guano (P. Wagner) 112. — Guano vom Cap Vert (Andouard) 746.
 Verlust und Gewinn des Bodens an Stickstoff (Deherain) 187. — Chemie der Fairy Rings (Lawes, Gilbert u. Warrington) 273. 440. — Quelle des gebundenen Stickstoffs im Boden (Müntz u. Aubin) 619. — Dialyse des Ackerbodens (Petermann) 620. — Der Stickstoffhaushalt des Bodens (Märcker) 698.
 Düngungsversuche zu Tabak (Nessler) 698. — Anbau der Kartoffel, Einfluß des Kalium- und Natriumnitrats (Deherain). Über Heu (Toms) 75. — Chemie des Asparagins (Schulze B.) 440.

Tierchemie.

Bestandteile des Tierkörpers.

- Chemie des Zellkernes (Kossel) 440.
 Methämoglobin (Henninger) 188. — Hämoglobin im Blut (Bert) 343. — Oxydation im Blut (Salkowsky) 552. — Oxyhämoglobin d. Schweines (Otto J.) 552. — Sauerstoffgehalt des Methämoglobins (Hüfner u. Külz) 552. — Verh. des Kohlenoxydblutes zu Schwefelwasserstoff (Salkowski) 552. — Bestimm. des Molekulargewichtes des Schweinehämoglobins (Külz) 553. — Kristallinisches Methämoglobin (Hüfner und Otto) 553. — Molekulargew. des Hunde-hämoglobins (Marshall) 553. — Physiologische Chemie des Blutes (Hüfner und Külz) 698. — Faserstoff (Hammarsten) 714.
 Verh. d. Rindsgalle z. Hüfner'schen Reaktion (Emich) 188. — Gallensäuren (Maly und Emich) 312. — Genese der Gallenfarbstoffe und der Melanine (Krukenberg).
 Froscheier (Giacosa) 553.
 Fischschuppen und Fischknochen (Weiske) 553. Knochenanalyse (Weiske) 554. Man- nit im Hundeharn (Jaffé) 554.
 Urorosein (Nencki u. Sieber) 75. Chemie des Harns (G. Salomon) 189. Flüchtige Säuren des Pferdeharns (Schotten) 504. Verh. der flüchtigen Fettsäuren im Organismus (Schotten) 504. Löslichkeit von phosphorsauerm Kalk im Harn (Salkowski) 554. Acetessigsäure im Harn (v. Jaksch) 622.
 Synthese des Lecithins (Hundeshagen) 699. Salzsäures Leucin im Magensaft (Ewald) 246. Freie Salzsäure im Magen (Seemann) 441. Aromatische Subst. des Tierkörpers (Baumann) 505. 622. Künstlicher Diabetes mellitus (Hoppe-Seyler G.) 505. Indigo-bildende Subst. im Harn (Hoppe-Seyler, G.) 505. Entstehung der Homologen d. Benzoesäure bei der Fäulnis (Salkowski E. u. H.) 505.
 Milch, Caseinbildung (Schmid - Mülheim) 245. Eiweißkörper der Kuhmilch (Schmid-Mülheim) 246. Zymase der Frauenmilch (A. Béchamp) 442. Phosphorsäureverb. in der Milch (Baginsky) 506. Stickstoffhaltige Körper und Cholesterin in der Kuhmilch (Schmid-Mülheim) 558. Physiologische Eigenschaft d. Milch (Recknagel) 716.
 Blausäure absondernde Drüse (Weber M.) 96. Alkalinität und diastatische Wirkung des menschlichen Speichels (Chittenden u. Ely) 242. Torpedo (Weyl) 642.
 Tierphysiologie.
 Theorie der Kontraktion (A. Danilevsky) 507.
 Reifestudien an Kirschen u. Johannisbeeren (Anthon) 507. Nahrung und Leistungsfähigkeit des Menschen (Chammont) 826. Gaswechsel und chemische Veränderung d. Hühnereies während der Bebrütung (Pott

- u. Preyer) 189. Atmung in verdünnter Luft (Fränkel u. Geppert) 507.
 Alkophyr (Brücke, von) 347. 685. 703. 717. 734. Bildung von Serumalbumin im Magen (Ott, von) 347. Biuretreaktion (Brücke, von) 347. 685. 703. 717. 734. Aromatische Säuren aus Eiweiß im Tierkörper (Salkowski, E. und H.) 561. o-Nitrophenylpropionsäure (Hoppe-Seyler) 561. Tyrosin und aromatische Oxyssäuren im Tierkörper (Schotten) 561. Verh. der Amidobenzoesäure im Tierkörper (Salkowski) 561. Salz und Essig als Gewürze (Husson) 562. Synthese von neutralem Fett (Munk) 562. Verh. von Eisensalzen auf künstliche Magenverdauung und Fäulniß mit Pankreas (Bubnow) 568. Eisengehalt der Leber bei Leukämie (Bemmelen, van) 642. Fettbildung im tierischen Organismus (Tschirwinsky) 746.
 Physiologische Wirkung des Pikolins (Oechner, Marcus und Pinet) 77. Bedeutung der Amidsubstanzen für die tierische Ernährung (Zuntz und Bahlmann) 190. Giftigkeit von Metallsalzen (Blake) 216. Physiologische Wirkung des Pikolins (Koninck und Pinet) 246. Wert der Weizenkleie für die Ernährung des Menschen (Rubener) 526. Physiologische Wirkung des Kaffees (Fort) 562. Nahrung der Japaner (Scheube) 564. Physiologische Wirkung des Kaffees (Guimaraes) 565. Sarkosin im tierischen Organismus (Schiffer) 566. Alkohol im Gehirn (Knijper) 642. Piperinsäure und das Piperonal (Friedemann) 642. Synthetische Vorgänge im tierischen Organismus (Külz) 642. Physiologische Eigenschaften der Maltose (Bourquelot) 809. Wirkung von Kaliumchlorat (Mering, von) 809. Nachw. und Giftigkeit des Kohlenoxydes (Gruber) 809.
 Verdauung stickstoffhaltiger Futterbestandteile (Henneberg) 273. Verdaulichkeit der Weizenkleie 445. Aufrahmung der Milch mittels Natron (Mayer, Ad.) 716. Über Milch (Vieth) 716.

Konservierung.

- Antiseptische Wirkung des Nickelchlorürs (Schulz, H.) 566. Konservierende Wirkung von Äther und Chloroformdämpfen (Dubois) 566. Antiseptische Eigenschaften der Citronensäure (Schulz, H.) 746.

Medizin. Chemie.

- Medizinisches Resorcin und Phenoresorcin (Reverdin) 812.

Hygiene.

- Reinigung von Abflußwasser (J. König) 174. Kanalgase (Fischer, F.) 274. Hygienische Beurteilung der Beschaffenheit von Nutz- und Trinkwasser (Wolffhügel) 446. 461. Gefälschtes Safranpulver (Kayser, R.) 516. Antimon in gefärbten Geweben (Kayser, R.) 566. Einw. organ. Säuren auf Blei und Zinn (Hall, F. B.) 567. Prüfung der im Wasser suspendierten Körperchen (Marchand) 642. Desinfektion (Berthelot) 643. Salicylresorcinketon (Repond) 643. Vergiftung durch Leuchtgas (v. Pettenkofer) 716. Wirkung petroleumhaltiger Luft (Poincaré) 716. Vermag Altbier Messing aufzulösen (Th. Schwarz) 717. Desinfektion durch Bromdampf (Wernich) 765. Zinngehalt der in verzinnnten Konservbüchsen aufbewahrten Genußmittel (Ungar u. Bodländer) 810. Glasur für irdene Geschirre 142. Verbreitung des Leuchtgases und des Kohlenoxydes im Erdboden (Kelitschkowsky). Luft als sanitäres Agens (A. Smith) 811. Hygienische Wichtigkeit des kalkfreien Wassers (Stamm) 809. Veränderung des Mehles beim Aufbewahren (Balland) 644.

Pharmaz. Chemie.

- Acidum benzoicum (Schneider) 190. Ferrum reduktum (Poleck) 190. Spiritus aetheris nitrosi (Eijkman) 350. Künstliche Färbung einer Chinarinde mit Ammoniak (Thomas und Guignard) 247. Copaibabalsam (Brix) 275. Ätztifte von Zinksulfat (Vulpius) 300. Digitalingruppe 559. Methylenchlorid (Regnaud und Villejean) 567. Darst. der Sclerotinsäure (Podwisotszky) 644. Löslichkeit der Harnsäure in Salzlösungen (Jahns) 645. Bismuthum subnitricum (Reichardt) 646. Verfälschtes Nelkenöl (Beckurts) 646). Wirksames Prinzip des officinellen Podophyllins (Podrysozky) 812. Arsensäure in Bittersalz (Rattinger) 784.

VI. Mineralogische und geologische Chemie.

Allgemeines.

- Reduktion der Sulfate durch Algen (Plauchud) 193.

Spezielle Mineralogie.

- Mineralien von Nordcarolina (Hidden) 25. Schwefelsaurer Strontian 62. Mangan in

- dolomitischen Gesteinen (Dieulafait) 131. Natürliche Bildung von Mangansuperoxyd (Berthelot) 131. Danburit vom Scobi (Ludwig) 193. Doppelter von Aussee (Demel) 193. Evigtokit und Liskeardit (Flight) 193. 390. Helvit (Haines) 193. Vesuvian (Ludwig und Renard) 193.

Amphibol von Szarvaskoß (Kalecsinszky) 217. Mineralchemie (Griffiths) 390. Borax in Californien 412. Künstlicher Hausmannit (Gorgeu) 567. Künstliche Umänderung von Gips und Anhydrit (Hammerschmidt) 567. Scovillit (Brush und Penfield) 567. Bauxitanalysen (Mayer, Leop. und Wagner, O.) 558. Bauxit (Meunier) 568. Brauneisenstein (Meunier) 568. Darst. von Schwerspat, Cölestin und Anhydrit (Gorgeu) 568. Darst. von Albit (Friedel und Sarasin) 568. 699. Künstliche Darst. von Rhodonit und Tephroit (Gorgeu) 699. Schwerspath, Cölestin und Anhydrit (Dieulaufait) 699. Darst. von Mineralien aus den Gruppen der Silikate, Titanate und Carbonate (Bourgeois) 721.

Geologische Chemie.

Allgemeines.

Gesteine.

Kalksteine und Dolomite (Pfaff) 85. Auftreten von Mangan an der Oberfläche der Gesteine (Boussingault) 794.

Anthracide.

Helenit (Nawratil) 568. Kohlenwasserstoffe des Torfs (Durin) 574. Asphalt (Delacha-

nal) 699. Dopplerit (Mayer, Ad.) 699. Ichthyol (Baumann und Schotten) 820. Petroleumgebiete Norddeutschlands (Piedboeuf) 812. Bildung des Honigsteins (Bartoli und Papasogli) 568.

Wasser.

Wasser der Moskauer Quellen (Grigorjew) 28. Ursprung des Arsens und des Lithions in den schwefelhaltigen Mineralwässern (Schlagdenhauffen) 77. Arsen in den Mineralwässern von Barèges (Schlagdenhauffen) 194. Glairin oder Bargin (Joly) 194. Kronenquelle in Schlesien (Poleck) 194. Mineralquellen von Contrexville und Schinznach (Dieulaufait) 194. Wasser aus den Pyrenäen (Byasson) 194. Soolbad zu Melle (Thörner) 217. Mineralwasser von Heucheloup (Lefort) 569. Eisenhaltige Quelle von Rosenau (Kalecsinszky) 569. Wasser der Donau (Wolfbauer) 569.

Luft und Gase.

Grubengase, schlagende Wetter etc. (Poleck) 731.

Meteoriten.

Meteorstaub und Saharasand (Maccagno) 390.

VII. Analytische Chemie.

Allgemeines.

Reagenzien und Apparate.

Quantitative Analyse (Weselsky und Benedikt) 734. Verh. von ätherischen Lösungen gegen Glycerin (Méhu) 712. Absorption von Reagenzien durch Seide etc. (Mills und Takamine) 196. 331. Rhodan-eisenreaktion (Werner, H.) 196. Mikrochemische Reaktionsmethoden (Tschirch) 196. — Wasserfreie Oxalsäure als Titer-substanz (Hampe) 276. Neues Reagens auf Ammoniakgas (Hager) 569. Anwendung vom unterschwefligsaurem Ammon bei der Analyse (Orlowski) 625. Phenacetin als Indikator (Beckurts) 625. Neuer Indikator (Gawalovski) 626. Reinigung von Schwefelwasserstoff (Lenz) 626. Extraktionsapparat (O'Connell Sloane) 774. Chemisch reine Filter (Schleicher u. Schüll) 251. Bestimm. des Hämoglobins im Blut (Branly) 336. Apparat zur Bestimm. von Luft in der Kohlensäure (Sohnke) 354. Apparat zur Bestimm. des Ammoniaks (Knoblauch, O.) 355. Gasbürette (v. Jüptner) 358. Scheidetrichter und Fettbestimmungsapparat (Gawalovski) 364. Bürette für Flüssigkeiten, die Kautschuk angreifen

(Abraham) 365. Absorptionsapparat (Winkler, A.) 366. Apparat zur Bestimm. des Ammoniaks im Trinkwasser (Tichborne) 366. Schwarze Flaschen für Chamäleonlösung (Simand) 736. Apparat zur Maßanalyse (Kohlmann) 771. Apparat für technische Gasanalyse (Pszczolka) 775. Destillationsapparat für Alkoholbestimmungen (Landmann) 777. Apparat für kontinuierliche Extraktion (Currier) 778. Apparat zur Prüfung des Petroleums (Ehrenberg) 781. Bürettenschwimmer (Gawalovski) 781. Wasserbad (Klement) 808. Taschenapparat zur Messung des Kohlen-säuregehaltes der Zimmerluft (Wolpert) 830.

Elementaranalyse.

Darst. der Kohlensäure (Hoogewerff und van Dorp) 196. Bestimm. des Stickstoffs in organ. Körpern (Kjeldahl) 626. Stickstoffbestimmung nach Dumas (Waage) 700.

Analyse anorgan. Verbindungen.

Gasanalytische Methoden (Geppert) 360. Leuchtgas zum Treiben von Maschinen (Fischer) 646. Leuchtgas zur Entwicklung von Wärme (Fischer, F.) 722.

Bodenanalyse.

Mechanische und chemische Bodenanalyse (Orth) 196.

Wasseranalyse.

Bestimm. der organ. Subst. im Trinkwasser (Mallet) 570. Hydrotimetrie (Garnier) 570. Bestimm. der Härte des Wassers (Hehner) 626.

Maßanalyse.

Maßanalyt. Bestimm. der Superoxyde (Diehl) 5. Maßanalyse in der Pharmakopöe (Reichardt) 196. Messungen der Ausscheidungs geschwindigkeit von Kupferoxydul durch Invertzucker aus Fehling'scher Lösung (Urech) 196. Darst. einer Seifenlösung zur Härtebestimmung des Wassers (Tichborne) 196. Übermangansaures Kali als Titerflüssigkeit (v. Jüptner) 700. Eisendraht zur Bestimm. des Titerwertes von Chamäleonlösungen (Blodgett-Britton) 722.

Analyse anorganischer Verbindungen.

Mechanische Scheidung von Mineralien (Pebal) 196.

Metalloide.

Nachw. verschiedener Säuren (Longi) 422. Direkte Bestimm. von schwefeliger Säure und Untersalpetersäure in Gasgemengen (Quillart) 639. Nachw. der schwefeligen Säure im Wein (Liebermann) 197. Bestimm. des Schwefelwasserstoffs im Leuchtgas (Hallock) 248. Bestimm. von schwefeliger Säure und Untersalpetersäure in Gasgemischen (Guillard) 276. Bestimm. des Schwefels in Eisen und Stahl (Craig) 355 u. 356. Bestimm. von Schwefel (Mixer) 356. Bestimm. von Schwefel in Stahl und Eisen (Rocholl) 356. Bestimm. der Gesamtmenge des Schwefels im Leuchtgas (Poleck) 423. Bestimm. des Schwefels in organ. Verbh. (Clässon) 423. Volum. Bestimm. des Schwefelkohlenstoffs in den Sulfocarbonaten (Falières) 570.

Reaktionen des Tellurs (Demarçay) 626. Bestimm. der Halogene in den Kohlenstoffverbh. (Mulder und Hamburger) 197. Bestimm. des Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffs (Topsoe) 197. Prüfung des Chlorkalks (Harvey) 249. Bestimm. des Chlors (Muck) 423. Bestimm. des Chlors neben Rhodanverbh. (Diehl) 649.

Volumetr. Bestimm. des Jodkaliums (Carles) 249. Bestimm. des Jods im Harn (Pecirka) 626.

Untersuchung einiger Bromide (Biel) 19. Prüfung des bromsauren Kaliums (Vulpus) 276.

Nachw. der Blausäure (Beckurts und Schönfeldt) 650.

XIV.

Bestimm. des Stickstoffs in anorgan. Verbh. (Arnold) 6. Bestimm. des Stickstoffs in Steinkohlen und Koks (Foster) 198. 393. Bestimm. des Stickstoffs im Salpeter (Grete) 278. Stickstoffbestimm. in salpeterhaltigem Perugano (König, J.) 278. Stickstoffbestimm. in ammoniakhaltigem Düngemittel (Massalski) 627. Bestimm. von Stickstoff bei Gegenwart von Nitraten (Ruffe) 627. Bestimm. des Stickstoffs im Dünger (Dreyfus) 722. Bestimm. von Stickstoff (Sonden) 773.

Bestimm. des Stickoxydgases (Böhmer) 357. Reaktion auf salpetrige Dämpfe etc. (Hager) 650. Salpetersäurebestimm. (Wilfarth) 700.

Ammoniakbestimm. in Pflanzensäften (Bossard) 627. Prüfung des Ammoniakwassers der Gasfabriken (Dyson) 651. Neues Reagens auf Ammon und Schwefelwasserstoff (Curtmann) 651.

Bestimm. der Phosphorsäure in Ackererden (de Gasparin) 198. Bestimm. der Phosphorsäure (Broockmann) 198. Bestimm. der Phosphorsäure (Kratschmer und Srtankovanzky) 198. Phosphorsäurebestimm. in Knochenkohle (Stelling) 250. Verh. der Phosphate zu Citronensäurelösungen (Öllech und Tollens) 256. Bestimm. der Phosphorsäure (Grete) 278. Bestimm. der Phosphorsäure in Superphosphaten (Mollenda) 423. Bestimm. der Phosphorsäure und der Magnesia (Ulbricht) 424. Volumetr. Bestimm. der Phosphorsäure (Caldwell) 628. Bestimm. der zurückgegangenen Phosphorsäure (Millot) 628. Auflösungsweise der Eisencarbonate zur Phosphorbestimm. durch Ammoniummolybdat (Tamm) 628. Nachw. von Phosphor (Beckurts) 660. Bestimm. von Superphosphaten (Märcker) 797. Bestimm. von Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat (Lindo) 821.

Volumetr. Bestimm. des Arsens (Mac Cay) 628. Nachw. der Arsensäure (Salkowski) 628. Erkennung von Arsen neben Antimon (Griffin) 628. Pearce's Arsenbestimm. (Frost) 652.

Bestimm. des gesamten Kohlenstoffes in Eisen und Stahl (Starr) 28. Spektralanalytische Reaktion von Kohlenoxyd (Salfeld) 250; (Wolff, H.) 279. Bestimm. des Schwefelkohlenstoffs in den Sulfocarbonaten (Müntz) 458. Maßanalyt. Bestimm. von Sulfocyaniden (Barnes und Liddle) 629. Nachw. kleiner Mengen Kohlenstoff in Eisen und Stahl (Stead) 629. 771. Bestimm. der Kohlensäure (Hönig und Zatzek) 700. Bestimm. des Gesamtkohlenstoffes in Eisen und Stahl (v. Jüptner) 778.

Puzzolane (Landrin) 250. Bestimm. von Kohlensäure (Sonden) 773.

Bestimm. der Borsäure (Smith) 198.

Verh. des Schwefelammoniums zu den Metallen der Schwefelammoniumgruppe (Buchner) 279. Bestimm. der Atomgewichte

II

der Metalle mittels der Sulfate (Baubigny) 722. Bestimm. des Äquivalentes des Nickels (Baubigny) 821.

Metalle.

Bestimm. der Alkalien bei Gegenwart von Phosphor- und Borsäure (Kunde und Teuthorn) 266.
 Gehaltsbestimm. von käuflichem Jodkalium (Lenz) 629.
 Trennung von Strontian und Kalk (Sidersky) 280.
 Bestimm. der Magnesia (Broockmann) 198.
 Bestimm. der Oxalate der Ceritmetalle (Stolba) 312. Analyse des Samarskits (Smith, J. L.) 629.
 Volumetr. Zinkbestimm. (Giudice) 6. Reduktion der Ferrisalze (Austen und Hurft) 424.
 Bestimm. der Chromsäure in Chromaten (Harvey) 280. Bestimm. von Chlor, Schwefelsäure und Chrom (Pomeroy) 629.
 Bestimm. von Eisen in salzsaurer Lösung (Thomas) 424. Volumetr. Bestimm. des Eisens (Bruehl, G.) 821.
 Bestimm. von Zink als Schwefelzink (Macarthur) 313. Bestimm. von Zink (Lohr) 459.
 Trennung von Kobalt, Nickel und Zink (Carter) 459.
 Nachw. von Mangan. im käuflichen Zink (Guyard) 702. Nachw. und Bestimm. von Zink und Blei in Eisenerzen (Deros) 821.
 Volumetr. Bestimm. des Mangansuperoxyds (Harvey) 199. Volumetr. Bestimm. des Mangans (Schoeffel und Donath) 332. Manganbestimm. im Spiegeleisen (Stone) 761.
 Analyse eines Erzes auf nassem Wege (Randoll) 93. Charakteristische Reaktionen der Goldsalze (Carnot) 629. Goldoxydul und kolorimetrische Bestimm. des Goldes (Carnot) 629.
 Einige sehr empfindliche Reaktionen der Iridiums Salze (Lecoq de Boisbaudran) 459.

Analyse organischer Verbindungen.

Bestimm. sehr kleiner Silbermengen (Föhr) 424. Erkennung geringer Mengen Silbercyanid (Bloxam) 629. Maßanalytische Bestimm. des Silbers (Comings) 630. Reaktionen des Cyankaliums etc. auf Silber (Bloxam) 654.
 Nachw. von Quecksilber (Wolff, C. H.) 630. (Lehmann) 630.
 Kupferanalyse (J. Löwe) 133. Trennung von Kupfer und Zink durch Schwefelwasserstoff (Berglund) 329.
 Prüfung von Wismutsubnitrat (Hager) 313. Nachw. von Wismut in käuflichem Blei (Guyard) 702.
 Maßanalytische Bestimm. der Wolframsäure (v. d. Pfordten) 623.
 Erkennung und Bestimm. des Titans (Weller) 199. Bestimm. der Titansäure neben Eisen

(Wiegand) 199. Acidimetrische Bestimm. des Kaliumtitanofluorids (Stolba) 199. Nachw. von Titan (Jackson) 314.

Bestimm. der Halogene in flüchtigen organischen Verbindungen (Plimpton u. Graves) 199. 332.

Angesäuerte Kochsalzlösung als Reagens auf Eiweiß und Pepton im Harn (Roberts) 424. Reagenzien auf Pflanzenalkaloide (Palm) 425. Harnprobe (Ehrlich) 428. Vanadinschwefelsäure als Reagens auf Alkaloide (Mandelin) 460. 631. Jodwismut-Jodkalium als Reagens auf Alkaloide (Mangini) 722. Sulfodiazobenzol ein Reagens auf Bilirubin (Ehrlich) 822. Indigocarminprobe auf Zucker (Olivier) 822.

Prüfung der Chinarinde (Squibb) 443. Bestimm. und Reaktion der Weingerbsäure (Marquis) 761.

Nachw. des Paralbumins (Salkowski) 461. Empfindliche Reaktion auf Kynurensäure (Jaffe) 632. Neue Acetonreaktion (Legal) 652. Anderson'sche Reaktion (de Koninck, O.) 723. Einw. der Pyridinbasen auf Alkyljodide (de Koninck, O.) 725.

Unters. von Branntwein (Neßler u. Barth) 199. Prüfung von Chininum hydrobromatum (Grüning) 668.

Weinanalyse (Neßler u. Barth) 425.

Nachw. von Eugenol in ätherischen Ölen (Klunge) 6. Nachw. von Zucker im Harn (Müller, W.) 7. Nachw. des Gelsemins (Schwarz) 43. Nachw. von Campecheholzfärbstoff im Wein (Geißler) 29; (Boni) 29. Nachw. von Benzoesäure und Borsäure in der Milch (Meissl) 199. Nachw. organischer Säuren in Phenol (Bachmeyer) 199. Nachw. von Soda in Milch (Bachmeyer) 200. Nachw. von Salicylsäure in Nahrungsmitteln 396. Neue Harnprobe (Penzold) 425. Nachw. von freier Schwefelsäure neben organischen Säuren (Bachmeyer) 425. Vermeintliche Probe auf Alkohol (Gladstone u. Tribe) 461. 703. Nachw. von Asparagin und Glutamin in Pflanzensäften (Schulze, R.) 632. Violetter Farbstoff im Mutterkorn (Palm) 632. Nachw. von Stärkezucker in Rohrzucker (Casamajor) 653. Nachw. von Gallussäure (Young) 662. Nachw. von Aloe (Klunge) 670. Nachw. kleiner Mengen Wasser in Milch (Uffelmann) 726.

Bestimm. der Säuren im Wein (Schmitt u. Hiepe) 7. Butterprüfung (Munier) 7. Milchprüfung (v. d. Becke) 29. Bestimm. der Gerbsäure in Gerbmaterien (Gawalowski) 200. Bestimm. der Salicylsäure in Milch und Butter (Remont) 200. Quantitative Bestimm. der Alkaloide der Chinarinde (Meyer, H.) 200. Analyse der Muttermilch (Pfeiffer) 201. Zuckerbestimm. (Moritz, J.) 201. Bestimm. der Harnsäure (Arnold) 280. Nachweis von Bakterien (Brautlecht) 314. Bestimm. des Zuckers in diabetischem Harn (Antweiler und Breidenbend) 315. Einw. von Kupferoxydhydrat auf Zucker-

arten (Habermann und Hönig) 367. In der Milch enthaltene Eiweißkörper (Liebermann) 425. Nachw. und Bestimm. der Milchsäure (Palm) 425. Zuckerbestimm. (Haas) 425. Bestimm. des Nicotins in Tabaken (Kifling) 425. Ziegenbutter (Jehn) 425. (Fleischmann) 511. Prüfung von Olivenöl (Bach, O.) 426. Bestimm. des Fettgehaltes der Milch (Emmerich) 461. Bestimm. der Trockensubstanz in der Milch (Schmidt-Mülheim) 532. Maßanalytische Bestimm. des Fettgehalts der Milch (Liebermann) 632. Bestimm. des Klebers im Mehl (Reed) 632. Bestimm. des Traubenzuckers in Nahrungsmitteln (Faulenbach) 632. Schokolade (Benemann) 633. Bestimm. des Invertzuckers neben Rohrzucker (Meissl) 633. Bestimm. des Harnstoffs (Hugounenq) 634. Nachw. von Harnstoff in wässriger Lösung (Bloxam) 637. Bestimm. der freien Fettsäuren in Ölen (Krechel) 652. Gehalt von Butter an Fettsäuren (Sendtner) 126. 734. Bestimm. des Weinsteines und der Weinsäure (Ferrari) 727. Gerbstoffbestimmung (Johanson) 727. Prüfung eines Gemisches von Rohr- und Invertzucker (v. Zulkowsky) 728. Bestimm. des Rohrzuckers neben Invert-

zucker (v. Zulkowsky) 731. Prüfung des Bienenwachses (Hübl) 795. Reingewinnung des Morphiums (Scheibe) 332. Ermittlung der Oxalsäure bei Vergiftungen (Bischoff, C.) 731. Nachw. von Blut in gewaschenen Kleidern (Husson) 823. Prüfung der Carbonsäure (Bach) 8. Analyse von Weinen (Stutzer) 30. Ermittl. des Mineralölgehaltes in Fetten (Gawalovski) 191. Nachw. fremder Fette im Butterfett (Hanssen) 250. Prüfung des Copaivabals. (Hager) 251. 315. Bestimm. des Entflammungspunktes von Petroleum (Abel) 252. Nachw. von Wollschweif Fett in Fetten (Mayer, L.) 280. Nachw. von Reismehl im Buchweizenmehl (Lehn) 416. Ermittl. von Traubenzucker in Leder (Eitner) 431. Milchanalyse (Skalweit) 634. Petroleumprüfung (Beilstein) 634. Prüfung des Insektenspulver 670. Unters. von Nahrungs- und Genußmitteln (Kayser, R.) 734. Prüfung der Tapeten (Gawalovski, A.) 763. Apparat zur Unters. der Butter (Osten) 776. Einheitsl. Analysenmethode (Lunge, G.) 823. Unters. der Fette (Valenta) 828. Unters. des Bienenhonigs vom Kunsthonig (Planta) 16. Bestimm. von Alaun im Wein (Carles) 634.

VIII. Technische Chemie.

Allgemeines.

Sicherheitslampe (Müselier) 356. Taschenb. für Chemiker und Hüttenleute (Hütte) 669.

Apparate.

Retortenbeschlag (Schaal) 349. Elektrischer Schmelzofen (Siemens) 766. Patent-Schnellfilter (Arnold u. Schirmer) 780.

Bergbau.

Wetterexplosionen (Aguillon) 12. Neue Gold- und Silbersandlager in Bayern 336.

Metalloide.

Gewinnung des Sauerstoffs (Brin A. u. L.) 32. Apparat zur Darst. von Stickstoff (Ernst u. Fricke) 63. Apparat zum Reinigen und Erfrischen der Luft (Garland) 93.

Spezifisches Gewicht der Schwefelsäure (Lunge und Naef) 399. Schwefelsäurefabrikation (Manufacture de Javel in Paris) 668.

Gewinn. von Selen (Bornträger) 572.

Selen in der rohen Salzsäure (Davis) 624.

Elektrolyse des Natriumchlorids (Naudin und Bidet) 635. Chlorkalk (Lunge und Naef) 635. 731. Zukunft der Chlorindustrie

(Hurter) 636. Chlorkalk und Chlorlithion (Kraut) 731. Konstitution des Chlorkalkes (O'Shea) 753.

Gewinn. des Stickstoffes (Brosche) 32. Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak (Grouven) 64. Gewinn. von Ammoniak aus Hohofengasen (Tattlock).

Antimonhüttenprozesse (Helmhacker) 201.

Fabrikation von Wasserstoff (Hessel) 80. Gehaltsbestimmung des Wasserstoffsuperoxyds (Sonnerat) 731.

Aragonit zur Kohlensäureentwicklung (Mönch) 176. Blutlaugensalzschnmelze (Zulkowski) 636. Anwendung der flüssigen Kohlensäure (Kunheim und Co.) 671.

Bestimmung der Silicierungsstufe von Schlacken (von Jüptner) 731.

Alkalien, Glas, Salze.

Die Meersaline Giraud in Südfrankreich (Lunge) 731.

Darstellung bemalter und verzierter Spiegel (Gaetschenberger) 253. Älztinte auf Glas (Max Müller) 767. Kalkphosphatglas (Sidot) 825.

Glas, Glasuren, Porzellane, Steinzeug, feuerfeste Thone (Wagener) 8. Darstellung von Lüstrefarben mittels Carbonsäure (R. Kayser) 391.

Fabrikation von Ammoniaksoda (Schlösing) 668. Staßfurter Kalisalze, Gewinnung (Precht) 750.

Herstellung von Kaliumcarbonat (Engel) 63. Darstellung von Pottasche aus Feldspat (Pemperton) 201. Kalifabrikation (Wüstenhagen) 512.

Regeneration von Schwefel und Kalkstein aus Sodarückständen (Opl) 9. Soda-industrie (Scheurer-Kestner) 392. Apparat zur Darstellung von Ammoniaksoda (Graf Ch. de Montblanc und Goulard) 432. Sodafabrikation (Grüneberg und Vorster) 556. Staßfurter Kalisalzfabrikation (Frank) 574. Prozeß der Schwefelregeneration (Chance) 636. Sodafabrikationsprozeß (Dumas) 637. Oxydation der Schwefelverbb. in der Fabrikation von kaustischer Soda (Lunge) 823.

Fabrikation von Natriumsulfid (Weldon) 201. Kaïnit (Precht) 752.

Gewinn. von Strontium- und Bariumverbb. (Muck) 763.

Darstellung von Magnesia aus calciniertem Dolomit (Glosson) 48. Darstellung von Strontiumoxyd (Lohse) 765. Darstellung von Barium- und Strontiumcarbonat aus Schwerspar, bez. Cölestin (Lieber) 800. Darstellung von Strontiumcarbonat aus Cölestin (Grouven) 814.

Phosphoreszierende Emaile (Ihle und Horne) 94. Calcination des Alaunsteins von Tolfa (Guyot) 202.

Regenerierung von Chromalaun (Donath) 396.

Metallurgie.

Allgemeines.

Darstellung von Zinkoxyd (Schmidtman) 784.

Ausfällung der Titansäure (Austen und Wilber) 281. Darstellung von Bleiglätte und Mennige (Lewis) 557.

Gewinn. wertvoller Metalle aus den Erzen durch Elektrolyse (Blas und Miest) 287.

Apparate.

Eisen.

Reinigung von Stahl etc. durch feuchtes Wasserstoffgas (Thidlier) 206. Widerstandsfähigkeit von Eisen und Stahl gegen Korrosion (Farquharson) 575.

Siemens' direkter Eisenprozeß (J. Davy) 414. Fabrikation und Eigenschaften von Eisen und Stahl (Kupelwieser) 781. Direkte Eisenerzeugung in Amerika 764.

Anlassen der Instrumente (Dunn) 79. Schweißen von Gußstahl (Keil) 202. Krystalle im Innern von Cementstahl (Stoltzer) 281. Fabrikation von Chrom-

stahl 351. Zustand des Kohlenstoffes im Stahl (Abel und Deering) 392. Entphosphorungsprozeß zu Creusot 351. Basischer Bessemerprozeß 395.

Übrige unedle Metalle.

Darstellung von Aluminium (Lauterborn) 80. Zinkprobe (Balling) 526. Verwertung des Zinks aus den Kiesabbränden (Creutz) 825. Nickelextraktionsverfahren, neues (Prat und Laroche) 670.

Phosphorkupfer u. Phosphorzinn (W. G. Otto) 94. Aluminiumfabrikation (Webster) 392. Gewinn. von Blei und Silber (Lyte) 96. Fabrikation von Bleisuperoxyd (Lyte) 572. Härten von Kupfer (Everitt) 92.

Edle Metalle.

Gewinn. von Kupfer und Silber auf galvanischem Wege (Rösing) 807.

Goldausfällung mit Eisenvitriol (Aaron) 511. Goldscheidung durch Elektrizität (Barker) 555.

Verarbeitung der Metalle.

Wolframbronzen 77. Verzinkung und Verbleiung von Eisen (Leonhard, O.) 348. Deltametall, eine neue Legierung (Dick) 556.

Oxydieren von Silbergegenständen (Wagner, A.) 671.

Überzug für Stahl (Hirsch) 80. Galvanischer Anstrich für Eisen und Guss (Neujean und Delaite) 192. Vernickelung von Eisen (v. Dadelsen) 202. Vernickelung von Zink (Meidinger) 413. Galvanische Vernickelung (Langbein) 794. Galvanometallurgie (Herrmann) 783.

Eisen zu überziehen mit Bronzeüberzug (Mayer, L.) 525. Grüner Überzug für Zink (Puscher) 574.

Cemente, Kite, Baumaterialien.

Untersuchung von Portlandcement 78. Prüfung der Cemente (Michaelis) 96. Abwaschbarer Überzug für Gipsabgüsse (Puscher) 303. Darst. von Schmucksteinen aus Zinkoxyd (Müller, Th.) 432. Asphaltanalysen (Kinzett) 637.

Eisenkiste 92. Säurebeständiger Kitt (Flemming) 254.

Zuckerfabrikation.

Vergasung von Melasseschlempe (Ernst) 63. Melasseentzuckerung mittels Kalk und Alkohol (Degener) 638. Darst. von Zuckerkalk (Sladeck) 784. Maisstärkefabrikation (Wagner) 823.

Produkte der Gärung.**Brautwein.**

Ameisensäure in Rum (List) 281. Befreiung des Alkohols von üblem Geruch und Geschmack (Naudin und Schneider) 432.

Wein.

Verh. von Alkohol und Glycerin im Wein (Borgmann) 202. Reine Naturweine (Fresenius und Borgmann) 202. Oxydation des Schwefels beim Schwefeln der Weinberge (Bazaroff) 281. Italienische Rotweine (Kayser, R.) 431. Apfelmost (Kayser, R.) 442. Obstweinbereitung (Nessler) 573. Bestimm. der Werte einiger Weine aus dem südlichen Frankreich (Audoynaud) 638. Schweflige Säure in französischen Süßweinen (Bischoff, C.) 731.

Alkoholisieren des Hopfens 15. Biertrüber (Moritz und Hartley) 573. Bestimm. des Alters der Biere (Johanson) 731. Pasteurisieren des Bieres (Likey) 825.

Bestimm. des Entflammungspunktes des Petroleums (Abel) 338.

Organische Präparate.

Darst. von Orcin (Winther) 397.

Nahrungsmittel.

Molkenbrot (Müller, A.) 282. Nahrungsmittel-Chemiker und Nahrungsmittel-Chemie (Sell) 731. Nährwert von „Carne pura“ (Rönneberg) 732.

Antiseptische Eigenschaft der Kohlensäure (Kolbe, H.) 8. Konservierung des Fleisches durch Kälte 557. Die Erhaltungssalze (Himly) 733. Weinkonservierungsflüssigkeit (Moritz, J.) 445.

Beizmittel und Färberei.

Bleichen der Jute (Scheurer) 15. Bleichen mit schwefliger Säure (Moyret) 30. Bleichen ohne Chlor (Thomas, P.) 95. Bleichen von vegetabilischen und animalischen Substanzen (Jacobson, E. und J.) 350. Elektrolyse in Färberei und Druckerei (Goppelsröder) 9. Anw. von Baeyer's künstlichem Indigo (Lauber und Hausmann) 46. Darst. von Tinten (Schmid, F.) 237.

Tierfarbstoffe.

Diazotierverfahren (Gräßler) 64. Darst. von Farbstoffen (Espenschied) 64. Darst. von Farbstoffen der Rosanilingruppe (Greiff) 64. Darst. von Farbstoffen (Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning) 64. 735; (Lembach und Schleicher) 96. Fabrikation von Benzolderivaten (Kendall) 80. Darst. eines blauen Farbstoffes (Majert) 96. Anilinschwarz (Köchlin, C.) 174. Indophenol (Köchlin, H.) 282. Fabrikation von Anilin (Arnu) 288. Darst. von künst-

lichem Indigo (Badische Anilin- und Soda-fabrik) 556. Orthonitrometamethylbenzaldehyd (Farbwerke etc.) 557. Darst. von Farbstoffen (Nölting und v. Salis-Mayenfeld, E.) Farbstoffe aus der Rosanilingruppe (Meldola) 638. Darst. von Farbstoffen für Baumwolle, Wolle, Seide (Prud'homme) 752.

Farbstoffe des Krapps (Würtz) 300.

Pflanzen- und Tierstoffe.

Purpurfärbung der Alten (Berthelot) 825.

Mineralfarbe.

Gummiersatzmittel bei der Bronzefabrikation (Lehner) 80. Herstellung wetterbeständiger Wandgemälde (Keim) 368.

Anstrichfarben und Lacke.

Darst. von Tanninschwarz (Cobley und Gard) 48. Lack für Weißblech 412. Goldfarbener oder grünbläuer Überzug auf Messing (Puscher) 637. Darst. eines Sikativs für Lacke (Tscheuschner) 639. Herstellung eines Fußbodenglanzwachses (Oehler) 752. Feuerfeste Asbestfarbe (Kothe) 254.

Japanesische Lackindustrie (Quin) 254. 270. Phonolithlack (Richard) 768.

Photographie.

Darst. von Kollodiumwolle (Katschinsky) 9. Lichtdruckverfahren (Siepmann und Pustet) 46. Herstellung von Kopien von Zeichnungen (Wild) 238. Bromjodsilbergelatine (Liesegang) 555. Hydrochinon als Entwickler für Gelatineplatten (Banks) 800.

Kohle.

Selbstentzündung der Steinkohlen (Durand) 335. Petroleumvorkommen auf der Halbinsel Apscheron (Höfer) 351. Verh. des Stickstoffes der Steinkohle bei der trocknen Destillation (Foster) 198. 393. Selbstentzündung von Steinkohle (Muck) 554. Verbrennungswärmeder Steinkohle (Scheurer-Kestner) 638. Vergasung der Steinkohle (Scheurer-Kestner) 638.

Petroleum.

Spanisches Petroleum 160. Petroleum in Bayern 317. Reinigung von Petroleumbenzin (Grazer) 768.

Gewinn. von Paraffin (Haecht und Schreiber) 64. In Koks eingeschlossene Gase (Storer und Lewis) 638.

Gasfabrikation.

Darst. von Brenngasen, Leuchtgas und Mineralöl aus dem Posidonienschiefer (Gminder) 64. Fabrikation von Leucht- und Heizgas (Parker) 752.

Heizung.

Gaserzeugung (Siemens, C.) 353. Regenerierung der Hohofengase (Ehrenwerth, v.) 733. Retortenöfen mit Gasfeuerung (Fischer, F.) 799.

Beleuchtung.

Einfluß der künstlichen Beleuchtung auf die Luft in geschlossenen Räumen (Fischer, F.) 429. Künstliche Beleuchtung (Fischer, F., und Cohn) 734.

Zünd- und Sprengstoffe.

Rhodanzündhölzer (Schwarz und Pojatzki) 94. Bronolith, neues Sprengmittel 191. Neue Sprengstoffe (Trauzl) 394. Sprengstoffe (Mills) 432. Panklastit, ein neues Sprengmittel (Turpin) 558. Sprengstoffe (Proudhomme, H.) 752. Neue Darstellungsweise des Dynamits (Boutmy und Faucher) 814.

Fette.

Filtrieren von Öl, Zucker, Spiritus (Danchell) 62. Darst. echter Veilchenseife (Eichbaum) 95. Einfluß gewisser Metalle auf Öle (Livache) 202. Kohlenstoffreiche freie Fettsäuren in pflanzlichen Fetten (Schmidt und Römer) 202. Kakaobutter (Traub) 282. Umw. von Ölsäure in Palmitinsäure (Carpenter) 558. Lanolin (Braun, O.) 668. Oleomargarin (Keil) 670. Anwendung des Aluminiumpalmitates (Lieber) 173.

Faserstoffe.

Darst. von Pyroxylin (Wolf, G.) 203. Antimongehalt gefärbter Baumwollgarne (Bischoff, C.) 734.

Beschwerung von Zephyrwollgarnen (Bischoff, C.) 734.

Saure Reaktion von Papiersorten (Haerlin) 173. 350; (Feichtinger) 237.

Harze, ätherische Öle etc.

Verfälschung von Terpentinöl (Armstrong) 206.

Leder und Gerberei.

Darst. von künstlichem Leder (Cohn und Wollheim) 30. Schnellgerberei (Heinzerling) 64. Gerben von Häuten (Ziegel) 512. Gerbstoffgehalt von Extrakten (Simand) 638.

Verschiedenes.

Vinoline (Pavesi) 683.

Künstliches Holz aus Kaolin 46. Elfenbeimitationen 173. Kopieren von Drucksachen (Mikowetz und Co.) 575. Bestimmung der Klebkraft des Leimes (Weidenbusch) 576. Knochen und Elfenbein dauernd weiß zu machen (Puscher) 624. Katechu gegen Kesselstein (Hiller) 825.

Statistisches.

Bergwerksproduktion Preußens 1877—81. 62. Bleiproduktion der Welt 1881. 172. Silberproduktion Deutschlands (Landsberg) 766.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

A. König, Ersetzung der Salpetersäure in galvanischen Elementen durch Wasserstoffsuperoxyd. LANDOLT hatte den Vorschlag gemacht, in den GROVE'schen und BUNSEN'schen Elementen die Salpetersäure durch Wasserstoffsuperoxyd zu ersetzen. Vf. hat nun Versuche mit einer 2,25 p. c. Wasserstoffsuperoxyd haltigen Lösung gemacht, und zwar diente als Maßeinheit ein DANIELL'sches Element, in welchem das Zink in konzentrierte Zinksulfatlösung tauchte; ebensolche Elemente wurden auch zur Kompensation benutzt. Ein GROVE'sches Element (Salpetersäure von 1,33 spez. Gew. und verdünnte Schwefelsäure mit 10 p. c. Gehalt an H_2SO_4) ergab unmittelbar nach dem Zusammensetzen eine elektromotorische Kraft von 1,74 Daniell; nachdem das Element 20 Minuten lang ungeschlossen gestanden hatte, war dieselbe auf 1,72 Daniell, und später nach 50 Minuten langem Schlusse der Säule ohne weiteren Widerstand in sich selbst auf 1,65 Daniell gesunken. Unter gleichen Umständen ergab dasselbe, mit Wasserstoffsuperoxyd gefüllt, die Werte 1,45, 1,38 und 1,21 Daniell. Die Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zeigte nachher noch einen Gehalt von 2,16 p. c. H_2O_2 . Wurde die Wasserstoffsuperoxydlösung mit $\frac{1}{10}$ ihres Volums H_2SO_4 gemischt, so verminderte sich die anfängliche elektromotorische Kraft auf 1,33 Daniell, während sie, bei der Ersetzung der verdünnten Schwefelsäure, in welche das Zink eintaucht, durch konzentrierte Chlornatriumlösung auf 1,53 Daniell stieg.

Ein BUNSEN'sches Element, bei dem Flüssigkeiten von gleicher Zusammensetzung wie bei dem GROVE'schen Elemente benutzt wurden, hatte unter denselben Umständen die elektromotorischen Kräfte 1,67, 1,64 und 1,50 Daniell und, nachdem es dann 24 Stdn. lang ungeschlossen gestanden, noch 1,43 Daniell. Dasselbe lieferte mit Wasserstoffsuperoxyd die Werte 1,41, 1,40 und 1,32 Daniell. Nachher betrug der Gehalt der Lösung an Wasserstoffsuperoxyd nur noch 1,26 p. c.

Die Wasserstoffsuperoxyd-Elemente ohne Ansäuerung zeigten den vier- bis fünffachen Widerstand wie GROVE'sche und BUNSEN'sche Elemente von gleicher äußeren Form. Durch Ansäuerung ist es zwar leicht, diesen Widerstand beträchtlich zu vermindern; aber dann tritt der Übelstand ein, daß die teure Wasserstoffsuperoxydlösung viel schneller ihren ohnehin sehr geringen Gehalt an H_2O_2 verliert. So lange demnach die in den Handel kommende Lösung von Wasserstoffsuperoxyd nicht beträchtlich gehaltreicher und billiger wird, dürfte der Vorschlag von LANDOLT nicht zur praktischen Ausführung zu empfehlen sein. (WIED. Ann. 17. 347–49. Aug. 1882.)

3. Anorganische Chemie.

Henry Grandeau, Über die Zersetzung der Phosphate bei hoher Temperatur durch Kaliumsulfat. Das Aluminiumphosphat giebt beim Erhitzen mit einem alkalischen Sulfat ein alkalisches Phosphat und krystallisierte Thonerde. Diese von DEBRAY festgestellte Thatsache hat P. DEROME (80. 41) zur Bestimmung der Phosphorsäure benutzt. Der Vf. wiederholte diesen Versuch in einem Platintiegel und konnte konstatieren, daß das

Aluminiumphosphat schon bei hoher Temperatur außer der krystallisierten Thonerde noch ein ebenfalls krystallisiertes Doppelposphat von Aluminium und Kalium abscheidet. Je höher man die Temperatur steigert, desto mehr nimmt die Menge der Thonerde zu. Allein es ist außerordentlich schwierig, die Zersetzung zu vollenden, selbst dann, wenn man die höchst möglichen Hitzgrade anwendet. Man wird demnach in den meisten Fällen niemals die ganze Menge der Thonerde in krystallisiertem Zustande erhalten. Der Vf. hat diese Versuche auch auf andere Phosphate ausgedehnt und sich zunächst mit denen des Berylliums, des Cers und des Didyms beschäftigt. Die Resultate waren dieselben, d. h. es wurde immer außer der krystallisierten Erde ein Doppelposphat erhalten. Mit Calcium und Magnesiumphosphat dagegen erhielt man niemals das krystallisierte Oxyd, sondern immer nur das entsprechende Doppelposphat. Andere Metalloxyde (Nickel, Kobalt etc.) verhalten sich wiederum der Thonerde ähnlich, indem man neben den Doppelposphaten auch die krystallisierten Oxyde erhielt. Bei Chromphosphat ist das Endprodukt Kaliumchromat, bei Uranphosphat krystallisiertes Kaliumuranat in prächtigen gelblichen Schuppen. (C. r. 95. 921—22. [13.*] Nov. 1882.)

P. Ebell, Über das Wasserstoffsuperoxyd und seine Anwendung in der Technik, Chirurgie und Medizin. Das Wasserstoffsuperoxyd findet schon seit langer Zeit Anwendung zum Bleichen, namentlich von Federn und Haaren (82. 462 und 463), neuerlich auch in der Chirurgie als Verbandmaterial bei der Behandlung syphilitischer Krankheiten, Skropheln, Geschwüren und Knochenfraks. Als Desinfektionsmittel steht es dem Chlor und dem übermangansäuren Kali voran, weil es die gesunde Haut nur wenig angreift, beim Zusammentreffen mit einer eitrigen Wunde aber unter Aufschäumen sich so lange zersetzt, bis die Wunde vollkommen gereinigt ist. Dafs es eine gährungshemmende Wirkung besitzt, zeigt Vf. durch Versuche (vergl. 82. 478).

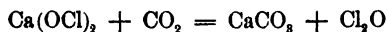
Hieran knüpft der Vf. Angaben über die volumetrische Analyse des Wasserstoffsuperoxydes durch Chamäleon und durch Jodlösung. (Rep. analyt. Chem. 2. 327—31. 1. Nov. 1882.)

K. Kraut, Über Chlorkalk und Chlorthion. Vf. wendet sich gegen die ODLING'sche Formel des Chlorkalkes, Cl_2CaOCl , oder CaOCl_2 . Gegen die Auffassung als Doppelsalz von Chlorcalcium und unterchlorigsaurem Calcium hat man geltend gemacht, der Chlorkalk könne kein fertig gebildetes CaCl_2 enthalten, da der feste Chlorkalk durch CO_2 zersetzt werde, während doch CaCl_2 durch Kohlensäure nicht zerlegt würde. Vf. zeigt nun, dafs die beiden am meisten auffallenden Erscheinungen, welche bei Einwirkung von Chlor auf Kalkhydrat eintreten, nämlich die Bildung einer durch überschüssiges Chlor nicht oder nur schwierig zersetzbaren bleichenden Verbindung, welche gleichwohl ungesättigtes Kalkhydrat enthält, und die Zersetzbarkeit dieser Verbindung durch CO_2 unter Entwicklung von Chlor nicht an die Gegenwart des Oxydhydrates eines mehrwertigen Metalles gebunden sind. Ferner, dafs die Zersetzbarkeit des Chlorkalkes durch Kohlensäure vereinbar ist mit der Vorstellung, der Chlorkalk enthalte fertig gebildetes Chlorcalcium.

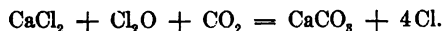
Lithionhydrat verhält sich nach des Vf's. Untersuchungen gegen Chlor ganz ähnlich, wie Kalkhydrat. Es wird im völlig trocknen Zustande bei 0° durch Chlor nicht angegriffen, es absorbiert bei Gegenwart von etwas Wasser das Chlor zu einer bleichenden Verbindung, ohne die zur vollständigen Umwandlung des vorhandenen Oxydhydrates in neutrale Salze erforderliche Menge Chlor aufzunehmen, endlich wird die bleichende Verbindung durch CO_2 unter Entwicklung von Chlor wie der Chlorkalk zersetzt. Aber während beim Kalkhydrat die Aufnahme von Chlor aufhört oder doch sehr verzögert wird, sobald auf 3 Mol. Kalkhydrat 4 Atome Chlor verschluckt sind, tritt dieser Punkt schon bei 2 Atomen Chlor auf 4 Mol. Lithionhydrat ein, entsprechend den Gleichungen:



Da das Lithium ein einwertiges Metall ist, so kann 1 Atom Li nicht gleichzeitig Chlor und das Radikal der unterchlorigen Säure binden, eine der ODLING'schen Chlorkalkformel analoge Formel ist also für die bleichende Lithionverbindung nicht möglich und die Gegenwart von fertig gebildetem Chlorthionium in ihr nicht zu bestreiten. Mit unterchlorigsauren Salzen gemischte Chlormetalle sind also durch CO_2 unter Entwicklung von Chlor zersetzbar. Dabei wäre anzunehmen, die CO_2 mache zunächst die unterchlorige Säure frei und diese zersetze in Gegenwart überschüssiger Kohlensäure das Chlormetall, z. B.:



und:



Die Zersetzbarkeit des Chlorcalciums durch unterchlorige Säure und Kohlensäure (gemeinschaftlich einwirkend) wurde durch den Versuch bewiesen.

Vf. kommt zu den Schlussfolgerungen bezüglich der Formel CaOCl_2 :

1. daß diese Formel die empirische Zusammensetzung des Chlorkalkes unrichtig ausdrückt (denn das anwesende Ca(OH)_2 wird nicht erwähnt);

2. daß die Bildung bleichender Chlorverbindungen bei Einwirkung von Chlor auf feste Oxydhydrate nicht an die Gegenwart eines mehrwertigen Metalles gebunden ist;

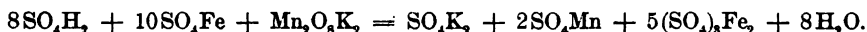
3. daß die Zersetzung des Chlorkalkes durch CO_2 nicht durch die ODLING'sche Formel, wohl aber durch die Einwirkung von CO_2 auf unterchlorigsaure Salze und durch die von unterchloriger Säure auf Chlorcalcium bei Gegenwart von Kohlensäure erklärt wird. (LIEB. Ann. **214**. 354—61. Ende Sept. 1882. Hannover.)

K. B. Hofmann, *Zur Geschichte des Zinks bei den Alten*. (B.-H.-Z. **41**. 479—83 und 491—92; 17. und 24. Nov. 1882. Graz.)

Van de Vyvere, *Reinigung des Zinksulfates*. Der Vf. unterzieht das hierüber von H. PRUNIER veröffentlichte Verfahren (**82**. 706) einer Kritik. PRUNIER läßt dem gelösten Zinksulfat des Handels Kaliumpermanganat zusetzen und, um die Fällung des Mangans und Eisens zu vervollständigen, in die Mischung auf $\frac{1}{10}$ verdünntes Ammoniak zugiessen, so daß sich ein wenig Zinkoxyd bildet. Er bringt sodann das Ganze zum Sieden, läßt absetzen und fügt, wenn die überstehende Flüssigkeit nicht farblos ist, noch einige Tropfen verdünntes Ammoniak zu, kocht aufs neue, filtriert, verdampft und läßt krystallisieren.

Vf. findet, daß das Verfahren PRUNIER's keine besonderen Vorteile vor den seither befolgten voraus hat. Das auf diese Weise erhaltene Produkt ist nach dem Vf. unrein, immer gemischt mit Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat, die sich mit dem Zinksulfat zu Doppelsalz verbinden und fast immer Mangansulfat einschließen. Das Zinksulfat des Handels enthält oft Mangansulfat und giebt die gleichzeitige Anwendung von Kaliumpermanganat und Ammoniak Anlaß zur Bildung anderer Salze. Fügt man Kaliumpermanganat zu einer Zinksulfatlösung, die Eisen und Mangan enthält, so müssen, damit die oxydierende Wirkung stattfindet, die Flüssigkeiten nach der Empfehlung von WURTZ sauer und sehr verdünnt sein.

In diesem Falle erfolgt bei dem Hinzufügen von Kaliumpermanganat folgende Reaktion:



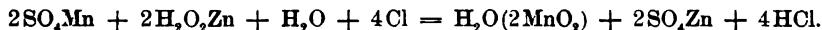
Es bilden sich also Kaliumsulfat, Manganoxydulsulfat, Eisenoxydulsulfat und Wasser.

Wenn die Sulfatlösung neutral wäre, so würde sich Manganoxydul, das sich oxydieren und niederschlagen würde, Eisenoxysulfat, Eisenoxydulsulfat, Eisenoxydulsulfat, das nicht angegriffen werden würde, und Kaliumsulfat bilden.

Es ist also erwiesen, daß, um alles Eisen höher zu oxydieren, die Anwendung einer sauren Lösung unumgänglich nötig ist. Die Zinksulfatlösung wird folglich nach der Behandlung mit Kaliumpermanganat Eisenoxysulfat und Manganoxydulsulfat enthalten.

PRUNIER schreibt weiter vor, nun behufs vollständiger Fällung des Mangans und Eisens der Mischung Ammoniak zuzugiessen, um so ein wenig Zinkoxyd zu bilden.

Vf. sagt hierüber: das unter diesen Umständen sich bildende Zinkoxydhydrat fälle in Wirklichkeit das Eisenoxyd, indem es sich dieser Base substituirt, es verhalte sich jedoch nicht ebenso mit dem Mangansalze; dasselbe wird nur in dem Maße eliminiert, wie man in die das gelatinöse Zinkoxydhydrat suspendiert enthaltende Lösung einen Strom von Chlor leitet, nach folgender Reaktion:



Das Zufügen von Ammoniak bewirkt die Bildung von Ammoniumsulfat; die Verwendung von Kaliumpermanganat erzeugt Kaliumsulfat; die Zinksulfatlösung wird also Kalium- und Ammoniumsulfat enthalten, die mit dem Zinksulfat Doppelsalze nach folgenden Formeln bilden:



harte, durchsichtige klinorhombische Krystalle, und



klinorhombische, in 5 Tln. Wasser lösliche Krystalle.

Nach Ansicht des Vf. bietet das PRUNIER'sche Verfahren also bedeutende Nachteile, er hält dagegen das Verfahren von FRANQUI für das genaueste und die befriedigendsten Resultate gebend. Dasselbe ist nach seinem Dafürhalten leicht, wenig kostspielig, eliminiert die fremden Sulfate vollständig, führt keinen fremden Körper ein und verändert

folglich das zu erhaltende Produkt nicht, auch verhindert es die Bildung eines basischen Salzes, was fast unvermeidlich ist, wenn man eine neutrale Zinksulfatlösung mit Zinkoxydhydrat digeriert.

Dieses Verfahren besteht darin, das Sulfat in Wasser zu lösen, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure anzusäuern, mit Hilfe von Chlor das Eisenoxydulsulfat in Eisenoxydsulfat umzuwandeln, im Fällen eines Theiles der Lösung mit Natriumcarbonat, Zufügen des gut ausgewaschenen Niederschlages in kleinen Mengen zu dem Reste der Flüssigkeit und Kochen des Gemenges. Das Hydrocarbonat des Zinks eliminiert in diesem Falle das Eisenoxysalz. Wenn das Zinksulfat Mangan enthält, so läßt man einen Chlorstrom durch die das Zinkhydrocarbonat suspendiert enthaltende Lösung streichen.

Das Mangan fällt dann als Hyperoxyd nieder. Ist die Scheidung vollendet, so filtrirt man und läßt krystallisieren. Dieses Verfahren führt keinen fremden Körper ein, es läßt ein wenig Chlorzink entstehen; dieses Salz krystallisiert jedoch nicht, sondern bleibt in der Mutterlauge zurück, auch nimmt eine Waschung mit Alkohol jede Spur davon weg, die das gereinigte Sulfat verunreinigen könnte. (Journ. de Pharm. d'Anvers 1882. 370; Arch. Pharm. [3.] 20. 872—74. Nov. 1882.)

H. Debray, Künstliche Darstellung von Osmiridium. Erhitzt man Iridium mit Eisenkies, so erhält man eine geschmolzene Metallmasse, welche bei der Behandlung mit Salzsäure einen Niederschlag von krystallisiertem Iridium hinterläßt, gemengt mit einem schwarzen amorphen Pulver, das sich sehr leicht in Salpetersäure löst, wodurch eine Befreiung des Iridiums von diesem Pulver leicht ausführbar ist. Das Iridium hat sich beim Erhitzen zuerst in Sulfid umgewandelt, welches sich dann in stärkerer Hitze zersetzt hat unter Abscheidung von krystallisiertem Metalle. Dieses ist nicht absolut rein; es enthält 1—2 p. c. Eisen, aber es krystallisiert in regelmäßigen Oktaedern: manche Krystalle bilden abgeplattete, sechseckige Tafeln, was auf ein anderes Krystallsystem schließen lassen könnte, wenn man nicht alle Mittelstufen zwischen dem regelmäßigen Oktaeder und jenen hexagonalen Tafeln fände. Das Iridium krystallisiert demnach wie die meisten Metalle im tesseralen Systeme. Dasselbe gilt vom Osmium. Wird dieses mit Eisenkies und etwas Borax in hoher Temperatur geschmolzen, so erhält man ebenfalls eine metallische Masse, aus welcher sich durch Salpetersäure krystallisiertes Osmium mit seiner charakteristischen blauen Farbe abscheiden läßt. Das so erhaltene Osmium enthält kaum Spuren von Eisen. Es besitzt alle Eigenschaften, welche der Vf. und SAINTE-CLAIRE DEVILLE in dem Metalle gefunden haben, das durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Legierung von Osmium mit Zinn oder Zink dargestellt worden war.

Es war nun von Interesse, die Einwirkung des Eisenkieses auf Gemenge von Osmium und Iridium in wechselnden Verhältnissen zu untersuchen, deren Legierung, das natürliche Osmiridium, eines der interessantesten Produkte unter den Platinmetallen ist. Man schmolz einen Teil amorphes Osmium und 1, resp. 2 und 3 Theile amorphes Iridium mit einem großen Überschusse von Pyrit. In allen drei Fällen erhielt man nach successiver Behandlung mit Salzsäure und Salpetersäure einen krystallinischen, homogenen, aus regulären Oktaedern bestehenden Rückstand, dessen Zusammensetzung 50 Ir und 50 Os, resp. 59 Ir und 41 Os und 62,5 Ir und 37,5 Os war. Das Produkt Nr. 1 war bläulich von Farbe, ähnlich dem metallischen Osmium, die Produkte 2 und 3 waren viel weißer und ähnelten mehr dem reinen Iridium.

Osmium und Iridium können also zusammen in allen Verhältnissen krystallisieren, ohne daß sich ihre Form dadurch ändert, d. h. sie sind isomorph. Das gleiche mag auch von dem natürlichen Osmiridium gelten. (C. r. 95. 878—79. [13.*] Nov. 1882.)

4. Organische Chemie.

H. Courtonne, Erstarrungspunkt verschiedener Gemenge von Naphtalin und Stearinsäure. Der Vf. erhielt folgende Resultate:

Gemenge von		Erstarrungsp.	Gemenge von		Erstarrungsp.
Stearinsäure	Naphtalin		Stearinsäure	Naphtalin	
100,0	0,0	56,0	100,0	50,0	47,6
"	7,5	53,5	"	79,0	55,6
"	15,0	51,5	"	90,0	58,5
"	22,5	50,0	"	135,0	66,0
"	40,0	47,0	"	270,0	73,0
"	45,0	47,5	"	100,0	79,0

(C. r. 95. 922—24. [13.*] Nov. 1882.)

A. Béchamp, Über die Ursache der Sauerstoffentwicklung aus Wasserstoffsuperoxyd durch Fibrin. Frisch bereitetes reines, von jeder Spur Blutfarbstoff freies Blutfibrin entwickelt mit Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff und verflüssigt den Stärkekleister, indem es die Stärkekörner löslich macht. Diese Wirkungen verdankt das Fibrin den in ihm enthaltenen Mikrozymen, welche in isoliertem Zustande die gleiche Wirkung ausüben. Die Verflüssigung des Stärkekleisters erklärt sich durch die Zymase, welche die Mikrozymen ausscheiden und die dabei in Bakterien übergehen. Auf welche Ursache aber soll man die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes zurückführen? THENARD hat angenommen, daß die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes durch Fibrin aus derselben Ursache erfolgt, wie durch Silber, Platin etc. Er hat konstatiert, daß keine Sauerstoffabsorption und keine Kohlensäureentwicklung stattfindet. Der Vf. hat gezeigt, daß der rote Blutfarbstoff und das Hämatosin viel Sauerstoff aus Wasserstoffsuperoxyd entwickeln, dabei aber eine Oxydation und überhaupt eine tiefgehende Umwandlung erleiden. Wenn THENARD seinerseits eine Sauerstoffabsorption durch das Fibrin nicht aufweisen konnte, so rührt dies daher, daß dieselbe nicht meßbar ist; und wenn er annimmt, daß das Fibrin nichts abgibt, so hat dies ohne Zweifel denselben Grund. Der Vf. hat bei seinen Versuchen die Sauerstoffabsorption nicht nachzuweisen versucht, wohl aber den Substanzverlust und die Änderungen, welche das Fibrin erleidet, wenn seine Aktivität beinahe ganz erschöpft ist. 30 g Fibrin wurden dreimal hintereinander mit 60 ccm Wasserstoffsuperoxyd (mit 10,5 ccm Sauerstoff im Kubikzentimeter) behandelt, welches völlig frei von Säure war. Bei der ersten Behandlung war die Sauerstoffentwicklung sehr lebhaft, bei der zweiten langsamer und bei der dritten dauerte die Einwirkung 24 Stunden; es entwickelte sich kein Gas mehr, wenigstens nicht in meßbarer Menge. Der Versuch wurde beendet zu einer Zeit, als man noch mit Mangansuperoxyd eine Gasentwicklung konstatieren konnte. Im ganzen wurden bei diesen drei Versuchen während 48 Stunden durch 30 g Fibrin ungefähr 1600 ccm Sauerstoff aus 180 ccm Wasserstoffsuperoxyd entwickelt. Die von dem Fibrin durch Auspressen getrennten Flüssigkeiten wurden im Wasserbade eingedampft und der trockne Rückstand bei 100° gewogen. Der Verdampfungsrückstand betrug 0,20 g und darin waren 0,04 g Mineralsubstanzen enthalten, also war die Menge der organischen Substanz = 0,16 g. Das Fibrin giebt also etwas von seiner Substanz ab; hierbei hat es aber auch seine Eigenschaften vollständig verändert: es vermag das Wasserstoffsuperoxyd nicht mehr zu zersetzen und den Stärkekleister nicht mehr zu verflüssigen. Endlich bilden sich aus ihm auch keine Bakterien mehr.

Nach LEBIG verliert das Fibrin, wenn man es eine Stunde lang mit verdünnter Blausäure in Berührung läßt, seine Einwirkung auf das Wasserstoffsuperoxyd. Die Thatsache ist richtig; man braucht nicht einmal das Fibrin vollkommen mit der Blausäure zu durchfeuchten, sondern wenn man nur einen Tropfen der letzteren zu 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd setzt, in welchem sich Fibrin befindet, so wird die Einwirkung des letzteren alsbald aufgehoben. Der Vf. nimmt an, daß die Ursache hiervon nicht in einer Einwirkung der Blausäure auf das Fibrin, sondern auf das Wasserstoffsuperoxyd zu suchen ist. In der That beginnt, wenn die Menge des Wasserstoffsuperoxydes groß genug ist, die Sauerstoffentwicklung nach einiger Zeit von neuem; ferner wird durch Fibrin, welches durch Blausäure unter den angegebenen Umständen seine Wirkung verloren hat, nach gehörigem Auswaschen desselben Stärkekleister wieder verflüssigt. (C. r. 95. 925—26. [13.*] Nov. 1882.)

E. J. Maumené, Über das Önocyanin. Der Farbstoff des Weines ist in den Trauben 8—10 Tage vor seiner vollständigen Bildung farblos, was sich folgendermaßen darthun läßt. Man pflückt die noch vollständig grünen Trauben von Reben, bei denen sich die beginnende Reife bereits durch die Rotfärbung einzelner Beeren ankündigt, und bringt sie in ein Vakuum von mindestens 0,001—0,002 m über Schwefelsäure. Hierdurch trocknen die Beeren vollständig aus, ohne ihr Aussehen zu verlieren. Läßt man dann feuchte Luft eintreten, so färben sich die Beeren in einigen Minuten und nehmen, indem sie immer dunkler werden, bald die Nüancen an, welche die auf der Rebe gebliebene Traube hat. Hiernach erscheint das Blauwerden des an sich farblosen Önocyanins als eine Oxydation und Hydratation, während das Eisen an der Färbung keinen Anteil hat. (C. r. 95. 924. [13.*] Nov. 1882.)

7. Analytische Chemie.

W. Diehl, Zur maßanalytischen Bestimmung der Superoxyde. Unter den zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes der Superoxyde vorgeschlagenen und gebräuchlichen Methoden ist BUNSEN's jodometrisches Verfahren, welches sich auf die Zerlegung durch Salzsäure und Messen des durch frei gewordenen Chlor abgeschiedenen Jodes mittels schwelliger Säure oder Natriumhyposulfit stützt, eine der genauesten. Indes glaubt schon

MOHR die Destillation umgehen und durch eine Digestion der Superoxyde, sowie Dichromate mittels Salzsäure und Jodkalium ersetzen zu können. LUNGE findet, daß die Zersetzung des Weldonschlammes auf eben beschriebenen Wege ungleich rascher von stattem gehe als BUNSEN'S Destillation, und ebenso genau werde, sofern man nur vorhandenes, auch Jod abscheidendes Eisenoxyd berücksichtige. Diese Thatsachen suchte Vf. zusammenzustellen und durch Versuche zu vervollständigen, wozu ihm im Laboratorium von CLASSEN in Aachen unter dessen Unterstützung Gelegenheit wurde. Die Versuche erstreckten sich auf Kaliumdichromat, Mangansuperoxyd, Weldonschlamm, Bleisuperoxyd und Mennige und ergaben gute Resultate. (Pol. Journ. 246. 196—200. 1882.)

C. Arnold, *Methode zur Bestimmung des Stickstoffes in anorganischen Verbindungen.* Der Vf. empfiehlt eine Kombination der Methode von GUYARD-TAMM und RUFFLE: Verbrennung mit einem Gemenge von wasserfreiem Natriumacetat, Natriumhyposulfit und Natronkalk. (Rep. anal. Chem. 2. 331—32. 1. Nov. 1882.)

Giudice, *Volumetrische Zinkbestimmung.* Auflösen von 0,5—1 g Galmei in Salzsäure, von Blende in Salpetersäure, bei Anwendung von Salzsäure gegen Ende der Operation Zusatz von chlorsaurem Kali und Kochen bis zur Entfernung der Chlอร์ดämpfe; Verdünnen der Lösung auf das zwei- bis dreifache Volum, Zusatz von 2 g Kaliumditartrat oder Kaliumammoniumtartrat (100 g Weinstein mit Ammoniak neutralisiert, auf 1 l verdünnt; 20 ccm dieser Lösung), dann von Ammoniak im Überschusse und Verdünnen auf 300 bis 400 ccm (Eisen und Thonerde werden bei Anwesenheit der organischen Substanz durch Ammoniak nicht gefällt), hierauf Zusatz einer titrierten Lösung von Ferrocyankalium (30 bis 32 g Salz gelöst und auf 1 l verdünnt, wo dann 1 ccm Lösung annähernd 0,01 g Zink fällt), Erkennung eines geringen Überschusses von Ferrocyankalium durch ein Ferrisalz, wenn ein Tropfen mit Essigsäure angesäuert wird. Eisen, Blei, Thonerde, Kalk und Magnesia sind nicht störend, dagegen dürfen Cu und Mn nicht zugegen sein. (Chemiker-Ztg. 1882. 1034; B.-H.-Z. 41. 489. 17. Nov. 1882.)

Klunge, *Nachweis von Eugenol in ätherischen Ölen.* Nach dem Vf. ist eine der schönsten Reaktionen des Eugenols, welche auch mit Ol. caryophyllor. eintritt und besonders schön gelingt, wenn man rektifiziertes Öl verwendet, folgende: In ein trocknes Reagenzglas bringt man 2—3 Tropfen Eugenol oder Nelkenöl und ebensoviel konzentrierte Schwefelsäure. Nach völligem Erkalten ist die Mischung fest. Wenn die Probe nicht ganz homogen ist und eine mehr oder weniger dicke Flüssigkeit ausscheidet, so könnte man auf Verfälschung des Nelkenöles mit anderen ätherischen Ölen schließen. Die feste Mischung ist, in dünner Schicht gesehen, intensiv rot gefärbt, in dickeren ist sie so dunkel, daß die rote Farbe nur noch bei Sonnenlicht am Focus einer konvexen Linse erkannt werden kann. Gießt man jetzt zu dieser Mischung einige Kubikzentimeter Äther, ohne umzurühren, so bemerkt man prachtvollen Dichroismus. Gegen das Licht betrachtet, erscheint die Ätherschicht völlig farblos, in reflektiertem Lichte ist sie blau, namentlich beim Hineinsehen. Setzt man zu der gleichen Probe etwas Natronlauge, ohne umzuschütteln, hinzu, so bildet sich eine mittlere Schicht zwischen der Eugenolschwefelsäuremischung und der Ätherschicht. Diese Mittelschicht färbt sich bald gelbrüchlich und zeigt alsdann eine intensiv grüne Fluorescenz, wobei die Ätherschicht den beschriebenen Charakter behält, wenngleich weniger scharf ausgeprägt. PLANCHON, SCHNEIDER und HAGER geben an, daß das Nelkenöl mit Schwefelsäure intensiv blau werde. Hierbei sind aber die Mischungsverhältnisse nicht angegeben, und HAGER sagt nur, daß wenig Schwefelsäure anzuwenden sei, da sonst die Farbe rot wird. Die beste Mischung war 1 Tropfen Schwefelsäure auf 10 Tropfen Nelkenöl, wobei die Mischung violettrot, später blaviolett wurde. Schärfer ist jedenfalls die obige Probe.

Eine weit empfindlichere Reaktion begründet sich darauf, daß das Eugenol mit Schwefelsäure Verbindungen einzugehen vermag, deren wässrige Lösungen mit Eisenchlorid charakteristische Färbungen liefern. Während phenylschwefelsäure Salze durch Eisenchlorid schön violett und die Verbindungen der Phenetyldisulfonsäure prachtvoll rot gefärbt werden, liefern dagegen die Salze der Eugenolschwefelsäure eine dunkelblau gefärbte Flüssigkeit. Man mischt einige Tropfen Eugenol oder eines eugenolhaltigen ätherischen Öles mit dem Doppelten konzentrierter Schwefelsäure, erhitzt kurze Zeit auf dem Wasserbade, verdünnt mit Wasser und digeriert bis zur Neutralisation mit Bariumcarbonat, worauf man die filtrierte Flüssigkeit mit Eisenchlorid prüft.

Höchst scharf fällt die Untersuchung aus, wenn man zu einigen in etwas Wasser suspendierten Tropfen des ätherischen Öles einige Tropfen Ammoniumcarbonatlösung mischt und ein sehr kleines Stüchchen Eisenvitriol zusetzt. Bei Gegenwart von Eugenol färbt sich die Öltropfen bald violett. Setzt man zur Probe etwas Benzin, so nimmt dieses die Farbe auf, wodurch in vielen Fällen die Reaktion verdeutlicht wird. In bezug auf diese Reaktion ist noch zu erwähnen, daß alle eugenolhaltigen Öle (z. B. Ol. cinnam. ceylan.) hierin nicht mit denjenigen, welche Salicylsäureester oder Salicylate bei gleicher

Behandlung liefern, zu verwechseln sind. In alkalischer Lösung werden nämlich letztere Substanzen durch alkoholisches Eisenchlorid nicht violett, sondern rot gefärbt.

Die weingeistigen Lösungen von Ceylonzimmtöl und Cassiazimmtöl verhalten sich gegen Eisenchlorid verschieden. Erstere wird gelbgrünlich gefärbt, bei Gegenwart von Eugenol blaugrün oder dunkelgrün, wenn das Reagens im Überschusse angewendet wird. Dagegen färbt sich die Lösung des Cassiazimmtöles rosaviolett oder bräunlich bei Zusatz von mehr Eisenchlorid.

HAGER giebt an, daß die weingeistige Lösung des Nelkenöles durch Eisenchlorid mitunter violettblau gefärbt werde, welche Färbung wahrscheinlich auf einen Gerbstoffgehalt des Öles zurückzuführen sei. Diese Vermutung ist unbegründet, denn die weingeistigen Lösungen des Nelkenöles werden durch das Reagens stets schön blau gefärbt, wenn letzteres nur in kleinen Mengen zugefügt wird, beim Überschusse desselben werden sie blaugrün oder grün. (Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 20. 393. 1882.)

Worm Müller, *Nachweis von Zucker im Harn mittels Kupferoxyd und alkalischer Seignettesalzlösung*. Der Vf. empfiehlt auf grund weiterer Versuche folgendes Verfahren: 5 ccm Harn werden im Reagensglase bis zum Kochen erhitzt; gleichzeitig geschieht dasselbe mit einer Mischung von 1–3 ccm Kupfersulfatlösung (2,5 p. c.) und 2,5 ccm alkalischer Seignettesalzlösung (Lösung von 100 g Seignettesalz in 1 l Normalnatronlauge). Das Kochen wird bei beiden Flüssigkeiten gleichzeitig unterbrochen und 20–25 Sekunden nachher werden sie zusammengemischt. Die Ausscheidung von Kupferoxydul tritt manchmal fast momentan ein; wo aber der Zuckergehalt gering ist (0,1 p. c. und noch weniger) kann es 4–5 Minuten, in selteneren Fällen sogar 10 Minuten dauern, bis sich Kupferoxydulhydrat ausscheidet, welches sich bei auffallendem Lichte durch eine schmutzig gelbgrüne Trübung zu erkennen giebt. Man stellt die Reaktion zuerst mit 1,5 ccm Kupfersulfat an; wenn sie negativ ausfällt, mit 2, 2,5 etc. bis 4 ccm. Harne, welche, auf diesem Wege untersucht, keine Reaktion geben, enthalten nach dem Vf. jedenfalls weniger, als 0,05 p. c. Zucker. Dies geht aus Versuchen mit vergorenem Harn hervor, dem die entsprechende Menge Zucker zugesetzt wurde. Von einer großen Anzahl normaler Harne erwiesen sich einige als in minimalem Grade zuckerhaltig. Weiterhin erörtert Vf. das bekannte Verhalten schwach zuckerhaltiger Harne bei Zusatz von Natron und einer ungenügenden Menge von Kupfersulfat (Ausbleiben von Oxydulausscheidung unter diesen Umständen. (Pflüg. Arch. 27. 107; Med. C.-Bl. 20. 807–8. 11. Nov. 1882.)

C. Schmitt und O. Hiepe, *Methode zur Bestimmung der fixen organischen Säuren im Weine* nebst einer genauen, auf neuer Grundlage beruhenden Methode zur Bestimmung der freien Weinsäure. Die Prinzipien unserer Methode sind folgende: 1. Möglichst vollständige Abscheidung der gesamten Weinsäure aus dem konzentrierten neutralisierten Weine als Kalksalz und Berechnung derselben aus der Quantität Normalsalzsäure, welche der durch Glühen des weinsauren Kalkes erhaltene Ätzkalk zur Sättigung erfordert, unter Anwendung der Korrektur für die im Filtrate gelöst gebliebene Weinsäure. 2. Fällung der gemischten Kalksalze der Apfelsäure und Bernsteinsäure aus dem Filtrate vom weinsauren Kalk mittels Alkohol. 3. Überführung dieser gewogenen Kalksalze in neutrale Alkalisalze, Fällung der Bernsteinsäure, Umrechnung derselben in Kalksalz und Berechnung der Apfelsäure aus der Differenz des Gewichtes der gesamten Kalksalze und des bernsteinsauren Kalkes.

Zur Fällung der Bernsteinsäure wird ein Verhalten derselben benutzt, das noch nicht bekannt zu sein scheint. Nämlich neutrale bernsteinsaure Alkalien werden durch Chlorbarium in der Siedehitze sofort und vollständig zersetzt; der Niederschlag von bernsteinsaurem Baryt kann in Salzsäure gelöst werden, und fällt man aus dieser Lösung den Baryt mit Schwefelsäure, so giebt dessen Gewicht uns auch einfach die Bernsteinsäure, wenn wir bedenken, daß 1 Mol. BaSO₄ auch 1 Mol. Bernsteinsäure entspricht.

Zur Bestimmung der freien Weinsäure ist es erforderlich, eine möglichst genaue Weinsteinbestimmung auszuführen. Die Vff. haben bei Kontrollversuchen durch Anwendung der Methode von BERTHELOT und FLEURIEU sehr gute Resultate erhalten. Es ist ratsam, den ausgeschiedenen Weinstein in wenig Wasser zu lösen, sodann unter Anwendung von Rosolsäure als Indikator mit $\frac{1}{10}$ Lauge aus einer graduierten Bürette zu titrieren, und gewinnen alsdann die Resultate eine hinreichende Sicherheit. Multipliziert man das Gewicht des Weinsteines mit 0,8, so erhält man die ihm entsprechende Weinsäure. Durch Vergleichung dieser Menge mit der ermittelten Gesamtweinsäure erfährt man die Menge der vorhandenen freien Weinsäure. (Rep. anal. Chem. 2. 322–26. 1. Nov. [Juni.] 1882 Wiesbaden.)

H. Meyer, *Zur quantitativen Bestimmung der gesamten Alkaloide der Chinarinde*. (Arch. de Pharm. [3.] 20. 721 folgte. Ende Okt. 1882. Gröningen.)

J. Munier, *Zur Butterprüfung*. Nach Veröffentlichung der HEHNER'schen Methode der Butterprüfung wurden bekanntlich sehr bald Stimmen laut, welche die von HEHNER

aufgestellte Grenze 87,5 bis 88 p. c. für die festen Fettsäuren bei reiner Butter als unzutreffend erklärten; mit Freude wurde daher die Modifikation der HEHNER'schen Methode von REICHERT begrüßt, der diesem Mißstande dadurch abzuhelfen suchte, daß er die flüchtigen Säuren durch Destillation trennte. Die Hoffnung, durch dieses Verfahren weniger schwankende Grenzzahlen zu erhalten, erweist sich nach den Untersuchungen des Vf's. leider ebenfalls als eine trügerische.

Vf. hat nämlich, um einen genaueren Einblick in die Schwankungen im Gehalte an flüchtigen Fettsäuren zu erlangen, ein ganzes Jahr hindurch jeden Monat einige als zweifellos rein bekannte und von verschiedenen Molkereien stammende Buttersorten geprüft (nach der REICHERT'schen Methode mit nur unwesentlichen Abänderungen, z. B. der, daß die Seifenlösung mit Phosphorsäure statt mit Schwefelsäure zersetzt, resp. destilliert wird), und ist zu dem auffallenden Resultate gelangt, daß der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren im Oktober, November, Dezember und Januar am niedrigsten, während der der festen entsprechend erhöht ist. Im Februar zeigt sich plötzlich eine sehr merkliche Steigerung der flüchtigen Fettsäuren, die ungefähr bis August anhält, dann aber wieder stetig abnimmt. Die gefundenen niedrigsten Zahlen blieben beträchtlich hinter der von REICHERT u. a. festgestellten Grenze ($12,5-14 \text{ ccm } \frac{1}{10}$ Normalalkali für gute Butter) zurück, so daß eine Butter, die $10 \text{ ccm } \frac{1}{10}$ Normalalkali brauchte, hiernach als mit ca. 25 p. c. fremdem Fette verfälscht hätte angesehen werden müssen.

Man muß deshalb, um sich vor Irrtum zu bewahren und doch keinen zu großen Spielraum für die Fälschung offen zu lassen, für die verschiedenen Monate auch verschiedene untere Grenzen ansetzen; also für August bis Oktober 11,0, für Oktober bis März 10,0, für März bis Mai 12,1 und für Mai bis August $12,4 \text{ ccm } \frac{1}{10}$ Normalalkali. Immerhin wird bei der Beurteilung von Butter eine gewisse Vorsicht nötig bleiben, da man ja nicht immer sicher weiß, wann die betreffende Butter fabriziert ist, groß kann aber die Differenz bei der beschränkten Haltbarkeit der Butter nicht sein.

Es wäre von großem Interesse, die Ursachen der Schwankungen in der Zusammensetzung der Butter kennen zu lernen. Nach Vf's. Meinung ist die Nahrung jedenfalls weniger von Einfluß, denn das Ansteigen der flüchtigen Fettsäuren beginnt schon im Februar, wo die Kühe gewiß noch dasselbe Stallfutter haben wie im Dezember, während sie erst viel später auf die Weide kommen. Dagegen fällt das Ansteigen der Fettsäuren mit dem Beginne der Laktationsperiode zusammen und ebenso die Abnahme mit der Beendigung derselben. (Ztschr. anal. Chem. 21. 394—98; Arch. Pharm. [3.] 20. 850—51. Nov. [Febr.] 1882. Amsterdam.)

O. Bach, *Prüfung der Carbonsäure auf ihren Handelswert*. Destillieren, Schütteln des Destillates mit einer abgemessenen Menge gesättigter Kochsalzlösung, aus deren Volumvermehrung man den Gehalt des Wassers erfährt; Trennung der Kochsalzlösung von dem aufschwimmenden öligen Gemenge und Schütteln des letzteren mit Natronlauge. (Rep. anal. Chem. 2. 333. 1. Nov. 1882.)

8. Technische Chemie.

G. Wagener, *Über Glas, Glasuren, Porzellane, Steinzeug und feuerfeste Thone*. Zusammensetzung von Porzellanglasuren; Zusammensetzung der Porzellane; Zusammensetzung des Steinzeuges; Zusammensetzung und Verhalten der feuerfesten Thone. (Pol. J. 246. 30—37 und 84—90. Ende Okt. [Juli.] 1882. Tokio.)

H. Kolbe, *Antiseptische Eigenschaften der Kohlensäure*. Zahlreiche, vom Vf. unternommene Versuche haben ergeben, daß Fleisch, mit Salicylsäure imprägniert, vor Fäulnis zwar geschützt bleibt, daß es aber davon schon nach mehreren Tagen einen unangenehmen Geschmack annimmt und daß es beim Braten oder Kochen einen unangenehmen (nicht fauligen) Geruch verbreitet. Wenn Fäulnis eintritt, war nicht hinreichend Salicylsäure vorhanden und dort, wo Fäulnis bemerkbar ist, reagiert das Fleisch nicht mehr sauer, sondern alkalisch. Dies brachte den Vf. auf den Gedanken, daß das Fleisch durch Säuren überhaupt, auch durch deren Gase, wenn es durch solche vor dem Freiwerden des die Fäulnis begleitenden Ammoniaks bewahrt bleibt, ähnlich wie beim Einlegen in Essig, vor dem Verderben geschützt wird. Wird ein Stück Ochsenfleisch in einem Gefäße aufbewahrt, auf dessen Boden sich etwas Salzsäure oder Salpetersäure befindet, so wird es zwar ganz gut konserviert und vor Fäulnis geschützt, aber es hat nicht mehr den Geschmack des frischen Fleisches, sondern von solchem, welches in Essig gelegen hat. Die Beobachtung, daß Ochsenfleisch bei saurer Reaktion nicht fault, und daß das durch stärkere flüchtige Säuren leicht bewirkt werden kann, wobei es aber den Geschmack des frischen Fleisches verliert, regte die Frage an, ob etwa Kohlensäure, ohne den Geschmack des Fleisches zu alterieren, dasselbe dennoch ebenso wie Salzsäure und Salpetersäure vor Fäulnis bewahre.

Die besten Resultate werden erzielt, wenn das zu konservierende Stück Fleisch in einem Cylinder aus Weißblech aufgehängt wurde, welcher luftdicht verschlossen und mit Kohlensäure gefüllt wurde. Die verwendeten Stücke Ochsenfleisch wogen 2–5 kg. Die Cylinder wurden einer Temperatur von ca. 30° ausgesetzt. Nach acht Tagen unterschied sich das Fleisch weder im Aussehen noch Geschmack von frischem und reagierte überall schwach sauer. Vierzehn Tage lang in Kohlensäure aufgehängt gewesenes Ochsenfleisch war äußerlich etwas grau gefärbt, im Inneren aber noch fleischrot und saftig. Die davon gekochte Fleischbrühe war wohlschmeckend, und nur eine feine Zunge war im stande, einen geringen Unterschied im Geschmacke dieser Fleischbrühe und von der von frischem Fleische wahrzunehmen. Auch nach dreiwöchentlichem Verweilen in der Kohlensäureatmosphäre war das Fleisch noch von gleicher Güte, wie nach vierzehntägiger Behandlung, nur war es weicher als frisches Fleisch. Nach vier bis fünf Wochen langem Verweilen in Kohlensäuregas zeigte sich das Fleisch zwar noch ganz frei von fauligem Geruche, aber die davon gekochte Fleischbrühe war doch nicht mehr so wohlschmeckend als frische Bouillon. Die Kohlensäure ist hiernach ein vorzügliches Mittel, Ochsenfleisch vor Fäulnis zu bewahren und ihm mehrere Wochen lang den Wohlgeschmack zu erhalten. Auffallender Weise wirkt die Kohlensäure auf Hammelfleisch und auch auf Kalbfleisch lange nicht in dem Grade konservierend, wie Ochsenfleisch. Vf. ist der Ansicht, daß die erwähnte Eigenschaft der Kohlensäure schwerlich praktische Bedeutung gewinnen und höchstens da Anwendung finden wird, wo reichliche Mengen reiner Kohlensäure der Erde entströmen. (Journ. prakt. Chem. 26. 249–55; Pharm. Centralh. 23. 550–51. 16. Nov. 1882.)

Carl Opl, *Regeneration von Schwefel und Kalkstein aus Sodarückständen*. Die Sodarückstände bestehen bekanntlich der Hauptmasse nach aus Schwefelcalcium (CaS), kohlen-saurem Kalk und Koks. Das Schwefelcalcium kann nun nach einer bisher unbekannten Einwirkung von Schwefelwasserstoff nach der Formel $\text{CaS} + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_2\text{CaS}_2$ leicht in Lösung gebracht werden, und zwar erfolgt diese Einwirkung am besten, wenn in einen Schlamm von Sodarückständen Schwefelwasserstoff eingeleitet wird. Man erhält hierbei eine Lauge von Calciumsulphydrat, H_2CaS_2 , welche leicht von dem unlöslich gebliebenen kohlen-sauren Kalk und den Koks getrennt werden kann. Diese Calciumsulphydratlauge enthält nun nahezu allen Schwefel der Rückstände, bloß der an Eisen gebundene Schwefel geht hierbei nicht in Lösung, und kann nun einestheils verwendet werden, um den Schwefelwasserstoff zum Aufschließen frischer Rückstände zu erzeugen, indem nach der Gleichung $\text{H}_2\text{CaS}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{S}$ diese Lauge mit Kohlensäure in kohlen-sauren Kalk und Schwefelwasserstoff zerlegt wird; anderenteils kann durch Oxydation mit Luft leicht daraus eine Schwefellauge in der Zusammensetzung, wie sie bei dem MOND- oder SCHLAFFNER'schen Verfahren erhalten wird, erzeugt werden, welche beim Zersetzen mit Salzsäure Schwefel liefert. (Pol. J. 246. 37–40.)

F. A. Katschinsky, *Zur Darstellung von Kollodiumwolle*. Hierzu hat der Vf. die verschiedensten Versuche bei Anwendung von Schwefelsäure und Salpetersäure in verschiedenster Stärke und den verschiedensten Verhältnissen gemacht, allein es wollte nicht gelingen, ein allen Anforderungen entsprechendes Präparat zu gewinnen. Es wurden dann die Versuche fortgesetzt und zwar mit Anwendung von rauchender Salpetersäure, wobei die Resultate befriedigend ausfielen. Zu diesem Zwecke gießt man drei Teile reiner Schwefelsäure von 1,84 spez. Gewichte unter der bekannten Vorsicht in einen Teil destillierten Wassers und bringt diese etwas verdünnte Säure portionenweise in drei Teile rauchender Salpetersäure von 1,48 spez. Gewichte, die sich im hohen Glaszylinder befindet. Zur vollständigen Mischung rührt man nach Zusatz jeder Portion vorsichtig mit einem Glasstabe um. Nachdem die Mischung vollständig geschehen und die Säure ganz erkaltet ist, bringt man einen Teil reiner hygroscopischer Watte in das Gemisch. Die sehr gelockerte Watte schlingt man sanft um das Ende des Glasstabes, mit dem man sie in die Flüssigkeit bringt, so daß derselbe leicht herausgezogen werden kann, ohne den lockeren Wattebausch zu drücken, den man in der Flüssigkeit verbleiben läßt. Bei Einwirkung der Säure nimmt die Watte eine etwas erhärtete Form an und hängt dann fester am Glasstabe an. Zur Gewinnung eines guten Präparates entfernt man die Baumwolle aus der Säure in dem Augenblicke, in welchem sie ihre Härte zu verlieren beginnt, was gewöhnlich erst nach drei Tagen stattfindet. Das Produkt hebt man dann aus der Säure, trocknet es sorgfältig, wäscht es zunächst mit Wasser, das man mit rauchender Salpetersäure ansäuerte und darauf mit destilliertem Wasser bis zur vollständigen Entsäuerung. Es ist ratsam, in einen Cylinder nicht mehr als eine Unze Baumwolle zu bringen, weil bei größeren Quantitäten zu starke Erhitzung, ja selbst Entzündung stattfinden kann. (Pharm. Ztschr. f. Rußl. 21. 795–96. 24. Okt. 1882. Orenburg.)

F. Goppelsroeder, *Neue Anwendung der Elektrolyse in der Färberei und Druckerei*. Seit seinen früheren Berichten (82. 571 und 607) über die Bildung von Farbstoffen auf

elektrolytischem Wege hat Vf. seine Untersuchungen fortgesetzt. In der folgenden Mitteilung handelt es sich um die Anwendung des galvanischen Stromes:

1. Zur gleichzeitigen Bildung und Fixation von Farbstoffen auf den verschiedenen Fasern. 2. a. Zur Zerstörung der auf den Zeugen fixierten Farbstoffe und zu der dadurch hervorgerufenen Produktion von weißen Zeichnungen auf Ünifond; b. ebenfalls zur Zerstörung der auf den Zeugen fixierten Farbstoffe, aber zu der dadurch bewerkstelligten gleichzeitigen Herstellung von Zeichnungen in neuen Färbungen auf Ünifond. 3. Zur Verhinderung der Oxydation der Farben während ihres Aufdruckes. 4. Zur Herstellung der unter dem Namen Küpen bekannten Lösungen der reduzierten oder hydrogenierten Farbstoffe (Indigküpe, Anilinschwarzküpe u. dgl.).

1. Um auf Zeug oder Papier beispielsweise Anilinschwarz zu bilden und zu fixieren, trinkt man dieselben mit der wässerigen Lösung eines Anilinsalzes, bisher vorzugsweise mit der des Chlorhydrates. Alsdann legt man dieselben auf eine auf einer isolierenden Kautschuk- oder Glasscheibe ruhenden Metallplatte, welche durch die nachfolgende Reaktion nicht angegriffen wird und mit dem einen Pole einer galvanischen Batterie oder der kleinen Dynamomaschine in Verbindung steht, deren Vf. sich seit einiger Zeit zu seinen Versuchen bediente. Hierauf legt man auf das feuchte Zeug oder Papier eine zweite Metallplatte, welche die wiederzugebende erhabene Zeichnung oder Schrift trägt und mit dem anderen Pole in Verbindung steht. Indem man den nötigen Druck giebt und gleichzeitig den Strom durchgehen läßt, erhält man die schwarze Kopie der Zeichnung. Je nach der Leitungsfähigkeit der Lösung des angewendeten Anilinsalzes, je nach der Säure des Salzes, dem Verdickungsmittel, der Temperatur und der Stärke des Stromes braucht man für die vollständige Erzeugung des Schwarz bloß einige Sekunden bis höchstens eine Minute. Vf. hat Medaillen und Münzen kopiert, deren Gepräge so scharf wie nur möglich erhalten wurde. Natürlich zeigen sich auch auf der Kopie alle Stellen der Münze oder Medaille, welche mit der Zeit abgenutzt worden waren.

Man kann sehr leicht und rasch mit einem Stifte von nicht angreifbarem Metalle oder von leitender Kohle, welche die eine der Elektroden bildet, auf Zeug oder Papier schreiben, welche mit der Lösung des Anilinsalzes getränkt worden sind und auf einer die andere Elektrode bildenden Metallplatte ruhen. Da, wo der Stift unter leisem Drucke das Zeug oder Papier berührt, geht der Strom durch und bildet sich das Schwarz. Man kann so fast mit gleicher Schnelligkeit wie auf die gewöhnliche Art schreiben oder zeichnen. Schrift und Zeichnung sind aber nicht nur wie gewöhnlich mechanisch, sondern chemisch fixiert, weil das Anilinschwarz im Entstehen selbst auf der Faser niedergeschlagen wurde. Durch unvollständige Entwicklung erhält man bloß die Zwischenstufe zwischen Anilin und Schwarz, nämlich das mit dem Namen Emeraldin bezeichnete Grün, oder auch ein Gemisch von Schwarz und Grün.

In einer Reihe von Versuchen hat Vf. der Lösung des Anilinsalzes, um die vollständige Entwicklung des Schwarz zu erleichtern, Stoffe zugesetzt, welche durch ihre Elektrolyse zur Entstehung eines energischen Oxydationsmittels Anlaß geben. Solche Zusatzmittel sind aber nicht nötig; die Elektrolyse des Wassers und des Anilinsalzes genügt.

Hinsichtlich der Art des Verdickungsmittels, welches man zu der die Farbe erzeugenden Lösung beifügen muß, damit die Zeichnung oder Schrift so scharf wie möglich und ohne das geringste Fliessen ausfällt, ist Vf. mit Versuchen beschäftigt. Bis dahin haben Traganthgummi, Fischleim, Gelatine und Stärkekleister in den verschiedenen Fällen die besten Resultate ergeben. Er studiert auch den Einfluß der Natur der Elektroden, den Einfluß der Temperatur, der Konzentration und der Reaktion der der Elektrolyse unterworfenen Lösung, ferner den Einfluß des Druckes, der Stromstärke und anderer Punkte, welche er heute noch nicht im einzelnen ausführen kann.

Was die Stellung der nicht zeichnenden oder nicht schreibenden Elektrode betrifft, so kann sie verschiedener Art sein. So kann man z. B. bei der Kopie einer Medaille entweder das mit Anilinsalz getränkte Zeug auf ein sehr dünnes, die eine Elektrode bildendes und auf einer elastischen isolierenden Kautschukplatte ruhendes Platinblech legen, oder man kann das getränkte Zeug direkt auf die Kautschukplatte und die Platinelektrode auf das Zeug so nahe wie möglich neben die andere, durch die zu kopierende Medaille gebildete Elektrode legen.

Vf. ist überzeugt, daß diese elektrochemische Methode sich anwenden ließe, um in den Bleichereien, Färbereien und Druckereien die Stücke in echter schwarzer oder sonstiger Farbe zu zeichnen, welche den verschiedenen Operationen der Bleicherei, Färberei und Druckerei widerstehen würde. Ebenso könnte man in den Zollstätten, sowie im Handel etc. auf höchst einfache und dauerhafte Art stempeln. Vf. hat zu seinen bisherigen Versuchen einen sehr einfachen Stempel konstruiert, mit welchem das Stempeln ohne vorher bereitete Farbe, nur mit Hilfe des Stromes und zum Beispiele eines Anilinsalzes, geschieht.

Um eine die Zeichnung als Gravüre enthaltende Kupferplatte zu den besprochenen Kopierversuchen zu verwenden, gedachte Vf. die nicht vertieften Teile der Platte mit einem den Strom nicht leitenden Firnis zu überziehen, dann auf diese die eine Elektrode bildende sogen. „Plancheplatte“ das getränkte Zeug, und hierüber noch eine zweite nicht gravierte, die andere Elektrode bildende Platte zu legen; oder auch mit einer Farbwalze die vertieften Stellen mit der genügend verdickten Lösung des Anilinsalzes zu füllen und die Oberfläche der Platte mit einer Rakel von der Farbe zu befreien. Im übrigen wird verfahren, wie es schon beschrieben wurde. Will man nicht bloß schwarze Zeichnungen auf Zeug darstellen, sondern Stränge oder Zeuge, z. B. Uni-Anilinschwarz färben, so muß man die Faser zuerst für den Strom leitend machen, indem man auf ihr beispielsweise eine sehr dünne Metallschicht niederschlägt. Taucht man sie hernach als positive Elektrode in die Lösung des Anilinsalzes und in diese noch die negative Platinelektrode, so findet Deshydrogenation des Anilins, d. h. Bildung des Schwarz auf der Faser und im Augenblicke seiner Entstehung dessen vollkommene Fixation auf der Faser statt.

2. Ähnlich wie für die gleichzeitige Entwicklung und Fixierung der Farben kann man auch für das Wegätzen oder Rongieren von auf Zeugen fixierten Farben, z. B. des türkischrot oder indigblau, vorgehen. Man trinkt hierzu das gefärbte Zeug mit einer Lösung von Salpeter, Kochsalz oder Chloraluminium, indem man sonst die gleichen Anordnungen trifft. Am positiven Pole bildet sich beim Durchgehen des Stromes im ersten Falle Salpetersäure, in den beiden letzteren Fällen Chlor. Beide greifen die Farbe an und bleichen sie durch Umwandlung in weiße Oxydationsprodukte. Wählt man Salze, woraus durch die Elektrolyse Basen frei werden, welche die Rolle von Beizen spielen, so kann man durch ein nachheriges Färbebad neue Färbungen an den geätzten Stellen hervorbringen.

Es ist auch möglich, daß gewisse, aus den Salzen frei gewordene Oxyde, oder daß gewisse höhere Oxyde, welche daraus durch die Wirkung des elektrolytischen Sauerstoffes entstehen, Färbungen erzeugen. Vf. hofft, bald Mitteilungen darüber machen zu können, wie sich die Lösungen der verschiedenen Salze in Gegenwart der Fasern unter dem Einflusse des Stromes verhalten, um dadurch zu entscheiden, ob es praktisch möglich sein würde, einerseits auf galvanischem Wege zu beizen und andererseits durch Oxyde Färbungen hervorzurufen.

Vf. erwähnt bei dieser Gelegenheit, daß er mit Versuchen beschäftigt ist, um nicht nur auf den Fasern auf galvanischem Wege Oxyde, welche die Rolle von Beizen spielen, sondern zu gleicher Zeit Farbstoffe niederschlagen, welche mit den Oxyden Lacke bilden. Auf diese Weise hofft er, auf den Fasern auch die sogen. adjektiven Farbstoffe fixieren zu können, welche der Beizen, d. h. der Zwischenglieder zwischen ihnen und der Faser, bedürfen; so z. B. die Farbstoffe des Krapps und seiner Derivate, ferner künstliches Alizarin, Purpurin u. dgl., sowie die anderen natürlichen Farbstoffe.

Vf. hat auf eine ganz andere Art zu gleicher Zeit geätzt und eine neue Färbung an Stelle der verschwundenen hervorgerufen. Hat man beispielsweise türkischrot oder indigblau gefärbtes Zeug mit salzsaurem Anilin getränkt, so wird überall da, wo der Strom durchgeht, nicht nur die Farbe weggeätzt, sondern zugleich auch Anilinschwarz gebildet, welches im Augenblicke seiner Entstehung sich auf dem Zeuge solid fixiert. So bilden sich schwarze Zeichnungen oder Schriftzüge oder Stempelabdrücke auf türkischrotem oder indigblauem Grunde.

Wie das Anilin verhalten sich bei den unter 1 und 2 beschriebenen Versuchen alle anderen aromatischen Verbindungen, aus welchen ebenso leicht wie aus Anilin Farben entwickelt werden können. Man kann daher verschiedenerlei Färbungen auf elektrolytischem Wege hervorrufen.

3. Bis dahin sprach Vf. von Versuchen, in welchen die positive Elektrode die Wirkung ausübt. Er kommt nun auf einige Fälle, wo die negative Elektrode die Hauptrolle spielt.

Zuerst ist es möglich, auf die Fasern schwere und edle Metalle niederschlagen, von welchen bekanntlich mehrere seit langer Zeit eine Anwendung als Farben in der Druckerei gefunden haben. Man braucht nur das Zeug mit der hinlänglich verdickten Lösung des Salzes eines solchen Metalles zu tränken und die negative Elektrode wirken zu lassen, um gleichzeitige Ausscheidung und Fixation des Metalles zu beobachten. Das Metall wird nicht nur mechanisch, wie bei den gebräuchlichen Verfahren, fixiert.

Man kann ferner die Oxydation der Farben während ihres Aufdruckes verhüten, indem man z. B. in den Farbetrog der Druckwalze die negative Elektrode einer Säule oder einer kleinen Dynamomaschine eintaucht, und indem man den Inhalt dieses Haupttroges, sei es durch eine Wand aus Pergamentpapier, sei es durch eine Platte von porösem Thone oder durch eine einfache Röhre mit einem zweiten, sehr kleinen sekundären Behälter in leitende Verbindung bringt, der dieselbe Farbe oder eine beliebige leitende Flüssigkeit

enthält, in welche die positive Elektrode eintaucht. Es ist der am negativen Pole in der Druckfarbe entwickelte Wasserstoff, welcher ihre Oxydation verhindert. Eine Reihe von Farbe erzeugenden Mischungen oxydieren sich sehr schnell und bieten deshalb gewisse Schwierigkeiten in der Druckerei, beispielsweise das Solidblau, dann die durch Mischen von Propiolsäure und Natriumxanthogenat erhaltene, sowie die für Anilinschwarz-Erzeugung angewendeten Gemische.

4. Endlich kann man den Strom zur Bereitung der Küpen des Indigblau, Anilinschwarz etc. verwenden, indem man sich des am negativen Pole entstehenden Wasserstoffes bedient. Man gelangt dadurch ganz ebenso gut zur Reduktion des Farbstoffes, wie durch die Einwirkung gewöhnlicher Reduktionsmittel: Eisenvitriol, Zink, Hydrosulfit, Glykose etc.

Für die basischen Küpen wendet man am besten als Lösungsmittel, z. B. des Indigweiß, die Alkalien, und für die sauren Küpen die Schwefelsäure an. Wenn dann die Küpen bereitet sind, kann man am besten ihre Oxydation dadurch verhindern, daß man die negative Elektrode eines schwachen ununterbrochenen Stromes auf sie einwirken läßt. Natürlich muß eine so vollständig wie mögliche Trennung der beiden Elektroden beobachtet werden, was sich jedoch ziemlich leicht bewerkstelligen läßt.

Zum Schlusse giebt Vf. dem freilich noch durch keinen Versuch bestätigten Gedanken Ausdruck: „Es möchten sich nämlich die oben beschriebenen Thatsachen zum Hervorrufen von Zeichen und zum Schreiben auf größere Entfernungen hin in der Telegraphie und Telephonie verwenden lassen.“ (Pol. J. 245. 225.)

Kleine Mitteilungen.

Über die Wirkung des Kohlenstaubes bei Wetterexplosionen, von AGUILLON. Am 8. Sept. 1880 fand in der Steinkohlengrube von Seaham im Bassin von Süddurham eine gewaltige Explosion statt, bei welcher 164 Arbeiter ums Leben kamen. Die Grube ist eine der bestventilierten Englands und man konnte keine wahrscheinliche Ursache der Explosion finden. Man hat jedoch Veranlassung genommen, die etwaige Wirkung des Kohlenstaubes bei solchen Explosionen näher zu studieren und die Hauptergebnisse, welche durch Versuche mit Kohlenstaub von Seaham und anderen Lokalitäten mehr oder weniger klar erlangt worden sind, können in nachstehendem zusammengefaßt werden:

1. Mehrere Proben von Kohlenstaub, die im Novbr. 1880 zu Seaham gesammelt wurden, deuten eine Einwirkung der Wärme an; diese Andeutungen waren in einigen Fällen sehr gering und nur bei drei Proben bedeutend.
2. Die beiden Proben von der Sohle und von der Zimmerung eines Schachtumbruches in der Nähe des Punktes, wo im Augenblicke der Explosion ein Schuß abgethan war, auch die Probe aus der Nähe der Maudlinmaschine zeigen keine Spur von der Wärmeeinwirkung.
3. Die Proben von Seaham zeigen an Kohlenstoffgehalt, Feinheit, Gleichmäßigkeit der Zerklüftung, Dichtigkeit etc. bedeutende Verschiedenheiten; der Kohlenstoffgehalt wechselt in den getrockneten und gesiebten Proben von 96 bis 54 p. c.
4. Die chemische und mikroskopische Untersuchung liefert keinen Anhalt, um sagen zu können, bis zu welchem Grade der Kohlenstaub eine Rolle spielte, um die Explosion in Seaham zu verursachen, zu verstärken oder zu übertragen.
5. Aber es war deutlich erwiesen, daß teilweise verbrannter Staub an mehreren voneinander sehr verschiedenen und in verschiedenen Richtungen belegenen Stellen vorhanden war.
6. Die verschiedenen Proben unterscheiden sich unter einander bedeutend in der Empfindlichkeit, d. h. in der Eigenschaft, die Entzündung eines Luft- und Schlagwettergemenges in solchen Verhältnissen zu bewirken, das in Berührung mit der Lampenflamme allein nicht entzündlich wäre, oder mit Rücksicht auf die Menge des von den verschiedenen Proben benötigten Gases, um sie, wenn in der Atmosphäre suspendiert, explosiv zu machen.
7. Der empfindlichste Kohlenstaub von Seaham war der kohlenstoffreichste und derjenige, der die größte Menge sehr feinen Staubes enthielt.
8. Der Vergleich des Kohlenstaubes von Seaham mit demjenigen von anderen Gruben, in welchen neuere Katastrophen vorkamen, hat erwiesen, daß der empfindlichste von Seaham ein wenig unempfindlicher ist, wie der Staub von Leycett (Schacht Fair Lady), welcher unter allen untersuchten Staubarten den ersten Rang einnimmt. Der Kohlenstaub von Leycett entspricht rücksichtlich der Zusammensetzung und Dichtigkeit fast genau dem reinsten Staub von Seaham; seine etwas größere Empfindlichkeit rührt vielleicht daher, daß er im Luftstrom gleichmäßiger verteilt auftritt, vielleicht aber auch von einigen physikalischen Eigentümlichkeiten.

9. Eine der empfindlichsten Staubarten von Seaham, die dritte in dieser Beziehung, enthielt die geringste Kohlenstoffmenge von allen Proben und bestand fast zur Hälfte ihres Gewichtes aus unverbrennlicher Masse.

10. Mit Rücksicht auf diese Beobachtung angestellte Spezialuntersuchungen haben erwiesen, daß absolut unverbrennlicher Staub, der durch die Einwirkung der Flamme keine chemische Veränderung erleidet, dem brennbarsten Kohlenstaube von Seaham, welcher ein an und für sich unexplodibles Luft- und Grubengasgemenge am empfindlichsten macht, wenig untergeordnet ist.

11. Luft- und Grubengasgemenge im annähernden Verhältnisse zu denen, welche in Berührung mit einer Flamme brennen würden, entzündeten sich augenblicklich, wenn sie nur einige Partikel dieses unbrennbaren Staubes oder des von Seaham und anderen Gruben enthielten.

12. Dieser Effekt scheint wenigstens teilweise auf dem Umstande zu beruhen, daß diese Staubteilchen, indem sie durch eine Flamme hindurchgehen, unmittelbar brennen und folglich die Wärme an diesen Stellen lokalisieren und erhöhen und so die Entzündung des Luft- und Schlagwettergemenges, das sie umgibt, bewirken. Aber gewisse Erscheinungen, die im Laufe der Versuche mit unbrennbarem Staube beobachtet wurden, führen zu der Ansicht, daß feste, fein verteilte Stoffe von bestimmter Art eine andere, gänzlich verschiedene Einwirkungsart ausüben können, wenn sie in schlagenden Gasgemengen erhitzt werden. Diese Einwirkung kann in hervorragender Weise zur Entzündung von Gasgemengen beitragen, die durch die Einwirkung der Flamme allein nicht entzündlich wären. Dieser Gegenstand wird nächstens vollständig untersucht sein.

13. Der niedrigste Grubengasgehalt der verwendeten Schlagwetter (der des Flötzes Wigan 9 Feet), welche sich entzündeten und explodierende Wirkungen erzeugten, wenn sie durch die Flamme einer offenen Lampe mit 3 m Geschwindigkeit in der Sekunde geleitet wurden und den empfindlichsten Staub von Seaham in Suspension enthielten, hat $2\frac{1}{2}$ p. c. betragen. Der empfindlichste Kohlenstaub von Leycett lieferte ein explosives Gemenge beim Hinwegströmen über eine Lampe unter sonst gleichen Umständen mit Luft, die 2 p. c. Grubengas enthielt. Ein Luftgemenge mit 2,75 p. c. Gas wurde an der Lampe mittels eines absolut nicht brennbaren Staubes (gebrannte Magnesia) entzündet.

In einem Luftstrome von nur 0,5 m Geschwindigkeit in der Sekunde entzündete sich der Staub von Leycett, der sich in einem Gemenge mit 1,5 p. c. Grubengas befand, an der Lampenflamme und die Entzündung verbreitete sich auf das ganze Gemenge.

14. Die zufällige Gegenwart einer Grubengasmenge, die viel kleiner als die kleinste der eben angegebenen gewesen sein kann, gestattete die Entzündung des entzündlichsten Kohlenstaubes, desjenigen von Leycett, und die Ausdehnung der Flamme auf einige Entfernung, indem man ein wenig Pulver aus einer kleinen Kanone loschoß, während der Staub in dem Strome zirkulierte.

15. Die Leichtigkeit der Entzündung eines Luftgemenges mit wenig Grubengas wird bedeutend durch die Vergrößerung der Wärmequelle erhöht.

16. Die Resultate der Versuche mit Kohlenstaub von Seaham und anderen Lokalitäten scheinen folgendes gezeigt zu haben:

a. Der Kohlenstaub entwickelt und verbreitet die Explosion in den Gruben im Verhältnisse zu der schnellen Entzündlichkeit des fein verteilten Brennstoffes und zu seiner Fähigkeit, sich mit dem Luftstrome zu versetzen und in Suspension zu erhalten.

b. Er kann selbst leicht als ein lebhaftes Verbrennungsagens auftreten, welches die Flamme schnell so weit verbreitet, als sich sein Gemenge mit der Luft erstreckt, und sogar als ein Explosionsagens durch Vermittelung einer Menge Grubengas, in der gewöhnlich Grubenluft, deren Beimischung bei fehlendem Staube keine Gefahr verursachen würde.

c. Der Staub in den Kohlengruben kann außer jeder eigenen Entzündlichkeit, die er besitzen kann, in einer anderen Weise, als fester, fein verteilter Stoff, wirksam sein, indem er die Entzündung der Gemenge mit geringen Gasquantitäten herbeiführt und folglich die Explosions-effekte erhöht.

d. Eine der Staubsorten von Seaham kann demnach eine Gefahrursache sein, wenn sie nur eine kleine Menge Kohle oder brennbare Masse enthält. Obgleich eine Explosion, welche durch die Einwirkung eines unentzündlichen Staubes entstehen kann, nach obiger Art anfänglich von sehr schwachem Charakter sein könnte, so kann sie doch fast unmittelbar an Größe und Heftigkeit durch den Kohlenstaub zunehmen, welchen die erste Entzündung aufwirbelt und in Thätigkeit bringt.

17. Die nötige Gasmenge, um den Staub in der Grube zu einem Agens schneller Verbrennung oder der Explosion zu machen, selbst in kleinem Maßstabe und mit einer kleinen Wärmequelle oder Flamme, ist geringer als die kleinste, die in der Grubenluft der geübteste Beobachter mit den jetzigen Hilfsmitteln erkennen kann, wie dies schon die Versuche GALLOWAY'S nachgewiesen haben. Und ferner: mit sehr empfindlichem oder in dieser Hinsicht sehr gefährlichem Staube und höchst wahrscheinlich mit solchem Staube, der nicht empfindlicher ist wie der empfindlichste von Seaham, und bei Gegenwart einer bedeutenden Wärmequelle oder Flamme andererseits, wie sie ein Sprengschuß erzeugt, kann eine kleine Gasmenge, deren mögliche Existenz in der Grube absolut nicht vermutet wird, verursachen, daß eine Staubexplosion eintritt.

18. Bei gänzlichem Fehlen des Kohlenwasserstoffgases zeigt der Kohlenstaub einiges Bestreben, sich zu entzünden, wenn er mit großer Geschwindigkeit über eine große Lampenflamme streicht; der Einwirkung eines großen Flammenvolums ausgesetzt, wie es die Explosion von Pulver oder Schießbaumwolle im Freien erzeugt, zeigt der Staub ferner ein deutliches Bestreben, die Flamme auszubreiten oder fortzupflanzen. Aber dieses Bestreben ist, soweit man nach den Versuchen im Kleinen urteilen kann, von begrenzter Natur und gänzlich von der Eigenschaft, die Flamme auszudehnen und zu verbreiten, verschieden, welche selbst nicht empfindlicher Staub in Gegenwart einer sehr kleinen Grubengasmenge besitzt.

Endlich ist es auch nicht unmöglich, daß, angenommen, ein gewisses Flammenvolum und ein Sprengschuß hätten den Staub entzündet und in der Luft suspendiert, eine solche Entzündung bei vollständigem Fehlen von Schlagwettern auf eine größere Entfernung fortgepflanzt werden kann, als die Resultate der kleinen Versuche annehmen lassen. Aber man kann nicht leicht behaupten, daß die Luft einer Grube, deren Kohlen Grubengas entwickeln, in irgend einem Augenblicke absolut frei von solchem sein kann. Da aber die Anwesenheit sehr kleiner, nicht vermuteter Schlagwettermengen genügt, um eine Fortpflanzung der Flamme durch den Staub zu bewirken und so starke Explosionen zu erzeugen, so ist die Annahme unnötig, daß der Kohlenstaub bei vollständigem Fehlen von Grubengas Explosionen hervorrufen könne, selbst solche lokaler Natur, um dadurch solche Fälle zu erklären, welche hinzutretenden Anhäufungen oder augenblicklichen Entwicklungen derartigen Gases nicht zugeschrieben werden können. (Annal. des mines 20. 121; B.-H.-Z. 41. 411—12. 13. Okt. 1882.)

Notiz über das Perlen mit Gas gesättigter Flüssigkeiten, von W. KNOP. Wenn man kohlensaures Wasser oder mit Kohlensäure übersättigte Weine in gewöhnliche Champagnergläser ausgießt, die sich nach unten konisch verengen, so bemerkt man, daß nach dem Entweichen des Kohlensäureüberschusses die Gasblasen noch längere Zeit sich fortentwickeln und dabei vom Boden des Glases, nicht von den glatten Wänden derselben aufsteigen. Man erklärt dieses Verhalten aus der Annahme, daß der Boden der Gläser stets unebener sei als die innere Seitenwand derselben, oder daß, wegen der Schwierigkeit, die untere Spitze des Kegels zu reinigen, hier häufig eine Staubschicht sich vorfinde. Der eine wie der andere Grund genügt dann allerdings zur Erklärung der Thatsache, daß die Gasbläschen nach dem ersten stürmischen Entweichen des Gasüberschusses sich vorzugsweise hier ausscheiden müssen. Ich habe einige Versuche über diese Erscheinung angestellt, welche zeigen, daß in allen den Fällen, wo die Flüssigkeit anfangs eine merklich niedrigere Temperatur hat, als die Luft in dem Raume, in welchem man das Perlen beobachtet, was ja meistens der Fall ist, die ungleiche Erwärmung der Flüssigkeit oben und unten im Glase noch mit von Einfluß auf den Gang der Gasentwicklung ist. Ein solches nach unten konisch verengtes Glas, das 4,6 cm Durchmesser hatte und, wenn es gerade zu einem Dezimeter hoch mit Flüssigkeit gefüllt war, 70 cm davon faßte, und von demselben Boden sich die Gasbläschen reichlich entwickelten, wurde, um die Unebenheit des Bodens als Ursache der Gasentwicklung auszuschließen, mit einer Schicht filtrierten Quecksilbers bis zu 1 cm Höhe und darauf noch bis zu 1 dem Höhe mit vorher abgekühltem, kohlensaurem Wasser aus unmittelbar vorher entkorkter Flasche angefüllt. Sobald die erste Entwicklung großer Gasblasen vorüber war, zeigte das Thermometer, das bis dicht über die Quecksilberoberfläche reichte, also unten im Glase, $+5^{\circ}$ C.

Das zweite Thermometer, das oben stand, so daß der Quecksilberbehälter desselben so eben, aber vollständig vom Wasserspiegel überdeckt war, zeigte wenige Augenblicke später $4,8^{\circ}$. Die Anfangstemperaturen waren also nur um $0,2^{\circ}$ verschieden. Das Zimmer, in welchem der Versuch angestellt wurde, hatte anfangs 16° C. Die Erwärmung der Flüssigkeit oben und unten im Glase nahm nun folgenden Verlauf, wenn ich die Zeit und die Temperatur des oberen Thermometers jedesmal ablas, sobald das untere Thermometer gerade eine Temperaturerhöhung von 1° zeigte:

Oben	4,8	5	6	7	8	9	10	11	12,8	13,9	15° C.
Unten	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15° C.
Minuten später	0	2	5	5	5	5	7	7	11	25	20 im ganzen 92 Minuten.

Die Temperatur des Zimmers war im Verlauf dieser Zeit von 16° auf 18° C. gestiegen.

Mit einiger Überraschung bemerkte man bei diesem Versuche, daß die Gasperlen sich vorzugsweise von der Oberfläche des Quecksilbers entwickelten. Da durch das Quecksilber vermeintlich die Unebenheit des Bodens beseitigt war, so mußte man anfangs aus dieser Erscheinung schließen, daß diese Temperaturdifferenz, die Hauptursache der Thatsache sei, daß die Gasperlen bei langsamer Erwärmung der Flüssigkeit sich unten im Glase aus dem Grunde entwickeln, daß die Zimmerwärme den unteren, dünneren Flüssigkeitskegel schneller erwärmt, als den oberen von größerem Durchmesser. Auf die Richtigkeit oder Unrichtigkeit dieses Schlusses ließ sich leicht die Probe machen. Ich stellte das Glas, das mit Quecksilber und den beiden Thermometern ebenso vorgerichtet war, wie bei dem eben beschriebenen Versuch, an einem Ort auf, wo die

Lufttemperatur nur 1° über 0 wies, ließ die Flasche mit kohlenisaurem Wasser dagegen längere Zeit im geheizten Zimmer stehen und füllte nun das Glas mit dem Wasser, das wahrscheinlich wärmer war als die Temperatur des Ortes, an welchem die Einfüllung geschah, so daß bei diesem zweiten Versuch die Abkühlung des kohlenisauren Wassers in dem unteren, engeren Teile des Glases schneller erfolgen mußte, als in dem oberen, weiteren. Der Gang der Abkühlung war folgendes. Bei $+1^{\circ}$ Lufttemperatur zeigte das Thermometer:

Oben	10	9	7	5° C.
Unten	10	6	4	3° C.
nach Minuten	0	15	20	15 im ganzen 50 Minuten.

Wäre nun die Wärmedifferenz die einzige Ursache der ungleichen Gasentwicklung oben und unten im Glase, so müßten sich bei diesem Versuche die Gasbläschen vorzugsweise in dem oberen, wärmeren Kegel des Glases entwickelt haben.

Dieses fand aber nicht statt, und nach mehrfacher Wiederholung der Versuche stellte sich heraus, daß sich der Quecksilberspiegel nicht dazu eignet, eine absolut glatte Bodenfläche herzustellen. Die Staubeilchen, welche beim Filtrieren des Quecksilbers schon auf das Filtrat fallen, oder solche, die aus dem eingegossenen Wasser auf diesem Spiegel sich absetzen, das schwächste Häutchen von Oxyden, die aus geringen Verunreinigungen des Quecksilbers mit anderen Metallen sich an dessen Oberfläche bilden, reichen schon aus, um die Ausscheidung der Gasbläschen zu veranlassen.

Ich wiederholte daher die Versuche, indem ich statt Quecksilber eine Schicht Chloroform von 1 und 2 cm Höhe in das Glas goß, bevor dasselbe mit kohlenisaurem Wasser gefüllt wurde. Hierbei entwickelte sich nun, sobald die ersten großen Gasblasen durch schwaches Schütteln entfernt waren, keine einzige Gasperle weiter vom Spiegel des Chloroforms, dagegen in jeder beliebigen Höhe über denselben von vereinzelt Punkten der inneren Glaswand kontinuierlich oder intermittierend, also von kleinen Erhabenheiten der Glasfläche. Die Flächenattraktion des Glases verdichtet ja nicht allein die sie berührende Wasserschicht, sondern auch die darin gelöste Gasschicht. Erhebt sich nun über die Glasfläche irgendwo ein nach oben in einen Scheitelpunkt ausgehender Vorsprung, so preßt der Seitendruck des Gases ein Quantum auch nach diesem Punkt, an dem die attrahierende Fläche = 0 und daher das Gas nach oben abgedrängt wird.

Das Perlen mit Kohlensäure stark beladener Flüssigkeiten, die abgekühlt worden und nacher in Räumen von höherer Temperatur sich erwärmen, hat daher in Gefäßen, die nach unten wesentlich sich verengen, zwei Ursachen. Die Hauptursache ist die größere Unebenheit des Bodens der Gläser, eine zweite untergeordnete, die schnellere Erwärmung der Flüssigkeit im unteren, engeren Teile desselben. In cylindrischen Gefäßen von gleicher Weite erwärmt sich die Flüssigkeit am Spiegel und am Boden bis auf ganz geringfügige Differenzen gleichen Schrittes, und auch bei diesen erscheinen die Gasperlen vorzugsweise am Boden, wenn derselbe nicht so glatt ist als die Cylinderoberfläche.

Bleichen von Jute nach A. Scheuer. Das Bleichen der Jute mit unterchlorigsaurem Natron erfordert große Sorgfalt, wenn die Faser nicht angegriffen werden soll. Taucht man eine schon gebleichte Jute in eine konzentrierte Lösung von unterchlorigsaurem Natron, so verändert sie sich sofort, wird hart und brüchig, verliert ihre Dauerhaftigkeit und ihren Seidenglanz. Anders verhält sich die rohe Jute. Die Affinität der inkrustierenden Substanz zum Chlor ist so groß, daß sie die Faser so lange gegen die zu heftige Einwirkung des Chlors schützt, bis sie selbst größtenteils zerstört ist. Man kann daher die rohe Jute ohne Schaden zuerst in ein konzentriertes Bad von Hypochlorit bringen, muß aber die Konzentration desselben in dem Maße herabsetzen, als die Bleichung fortschreitet. Auf diese Weise erhält man ein sehr schönes Weiß, ohne daß die Dauerhaftigkeit des Gewebes leidet. Verdünnte Salpetersäure greift die inkrustierende Substanz der Jute an; es bildet sich ein stickstoffhaltiger, in Wasser unlöslicher, in Alkohol mit gelber Farbe löslicher Körper, der die Jute lebhaft gelb färbt, ohne die Faser zu schwächen. (Färberei-Muster-Ztg.; Ind.-Bl. 19. 365. 1882.)

Das Alkoholisieren des Hopfens scheint in neuerer Zeit mehr und mehr an die Stelle des früher üblichen Schwefelns zu treten. Damit der Alkohol aber seine konservierenden Eigenschaften ausüben kann, ist es durchaus notwendig, denselben gleichmäßig in der ganzen Masse zu verteilen, darauf den Hopfen einige Zeit unter luftdichtem Verschluss und öfterem Durchmengen liegen zu lassen und dann erst zu pressen. Der anzuwendende Alkohol sollte nicht über 20 p. c. Wasser enthalten und von fusigen Beimengungen vollkommen frei sein. Seine konservierende Wirkung wird erhöht, wenn man in ihm geringe Mengen von Salicylsäure auflöst. Der zu alkoholisierende Hopfen muß möglichst lufttrocken und, wenn er vom geheizten Trockenraum kommt, wieder abgekühlt sein, bevor man die Arbeit beginnt. Am einfachsten ist es, den

Hopfen auf den Hürden selbst mittels einer an einer langen Stange befindlichen, sehr feinen Brause mit Alkohol zu besprengen und ihn nach tüchtigem Durcheinandermengen sofort luftdicht zu verpacken. Bei größeren Mengen erzielt man eine gleichmäßigere Durchtränkung, wenn man den Hopfen auf einem endlosen rotierenden Tuch unter der Brause fortziehen läßt. Damit der alkoholisierte Hopfen seine Dauerhaftigkeit nicht verliert, muß er vollkommen dicht und fest gepreßt verpackt werden. (Bierbrauer; Ind.-Bl. 19. 358. 1882.)

Unterscheidung des Bienenhonigs von Kunsthonig, von PLANTA. Zur Darstellung des Kunsthonigs dient gewöhnlich Glykose und Rohrzuckersirup. Wird solcher Honig mit Alkohol gemischt, so fällt ein Niederschlag von Dextrin zu Boden, während ebenso behandelter Bienenhonig nur sehr trübe wird. Das sicherste Erkennungsmittel ist jedoch die Bestimmung des Zuckers: die Menge des Traubenzuckers wird zuerst direkt bestimmt, dann nach dem Kochen mit zweiprozentiger Schwefelsäure. (D. Zucker-Ind. 1882. 388.)

Inhalt: Agullon, Wirkung des Kohlenstaubes bei Wetterexplosionen 12. — Alkoholisieren des Hopfens 15. — Arnold, C., Bestimm. des Stickstoffes in anorgan. Verbb. 6. — Bach, O., Prüfung der Carbonsäure 8. — Béchamp, A., Ursache der Sauerstoffentwicklung aus Wasserstoffsperoxyd durch Fibrin 5. — Courtonne, H., Erstarrungspunkt verschiedener Gemenge von Naphtalin und Stearinsäure 4. — Debray, H., Künstl. Darst. von Osmiridium 4. — Diehl, W., Maßanalyt. Bestimm. der Superoxyde 5. — Ebell, P., Wasserstoffsperoxyd und seine Anwendung 2. — Giudice, Volumetr. Zinkbestimmung 6. — Goppelsroeder, F., Anwendung d. Elektrolyse in Färberei und Druckerei 9. — Grandeau, H., Zersetzung der Phosphate durch Kalliumsulfat 1. — Hofmann, K. B., Geschichte des Zinks 3. — Katschinsky, F. A., Darst. von Kollodiumwolle 9. — Klunge, Nachw. von Eugenol in äther. Ölen 6. — Kolbe, H., Antiseptische Eigenschaften der Kohlensäure 8. — Knop, W., das Perlen von mit Gas gesättigten Flüssigkeiten 14. — König, A., Ersetzung der Salpeters. in galvanischen Elementen durch Wasserstoffsperoxyd 1. — Kraut, K., Chlorkalk und Chlorlithion 2. — Maumené, E. J., Onocyanin 5. — Meyer, H., Bestimm. der Alkaloide der Chinarinde 7. — Müller, W., Nachw. von Zucker im Harn 7. — Munier, J., Butterprüfung 7. — Opl, C., Regeneration von Schwefel und Kalkstein aus Sodarückständen 9. — Planta, Unterscheidung des Bienenhonigs von Kunsthonig 16. — Scheuer, A., Bleichen von Jute 15. — Schmitt, C., und O. Hiepe, Bestimm. der Säuren im Weine 7. — Vyvere, Van de, Reinigung des Zinksulfates 3. — Wagener, G., Glas, Glasuren, Porzellan, Steinzeug und feuerfeste Thone 8.

ANZEIGEN.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig.

Soeben erschienen:

General-Register zum Chemischen Centralblatte. III. Folge.
I.—XII. Jahrgang. (1870—1881). Bearbeitet von Dr. R. ARENDT.
Zweite Lieferung. (Autorenregister KRILOFF—WISLICENUS.) Zehn
Bogen Lex. 8. Preis 5 M.

Heinrich Bruck, Frankenstein, Schlesien

liefert zu billigen Preisen:

Magnesia, feinst gebeutelt, **Elfenbeinschwarz**, **Talcum**, **Graphit**, **Caput mortuum**, **roten Bolus**, **Dextrin**, **Spat** und **Quarzmehle**.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt**.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Erscheint wöchentlich, der
Jahrgang mit 6-8 Tafeln,
Sach- und Namen-Register,
nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs
ist 30 Mark. Durch alle
Buchhandlungen und Post-
anstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

3^x Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

E. Kittler, Über die *elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes*. Die meisten numerischen Angaben über die Größe der elektromotorischen Kraft galvanischer Kombinationen sind auf die des Daniell'schen Elementes als Einheit bezogen. Nun werden einerseits für diese empirische Norm von verschiedenen Physikern verschiedene Flüssigkeiten in Anwendung gebracht, indem entweder verdünnte Schwefelsäure, oder eine Lösung von Zinksulfat, oder auch Salzlösungen aus der Reihe der Chloride mit dem Zink in Berührung treten; andererseits hat man bis in die jüngste Zeit der durch Konzentrationsunterschiede bedingten Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft nicht genügend Rechnung getragen. So läßt es sich verstehen, daß fast jeder Arbeit ein anderes Daniell'sches Element als Norm zu grunde gelegt ist, ohne daß man diese verschiedenen Einheiten selbst in genaue Beziehung gebracht hätte. Auf diesen Übelstand ist schon mehrfach hingewiesen, unter anderen auch von FROMME, der das Daniell'sche Element in der Zusammensetzung mit Zinksulfat einer umfassenden Untersuchung unterzogen und sich davon überzeugt hatte, daß die elektromotorische Kraft der Kombination $\text{Zn, ZnSO}_4, \text{CuSO}_4, \text{Cu}$ mit Verdünnung der Zinksulfatlösung zu- und mit sinkendem Gehalte an Kupfersulfat abnimmt.

Dagegen lassen die bisher angestellten Versuche über das Daniell'sche Element $\text{Zn, H}_2\text{SO}_4, \text{CuSO}_4, \text{Cu}$ noch mancherlei Lücken. Zwar ist längst bekannt, daß eine stärkere Säure die elektromotorische Kraft erhöht, aber es war bislang unerörtert, wie sich im H_2SO_4 -Elemente die freie Spannung ändert, wenn bei gleichbleibender Säure ein Unterschied in den Konzentrationsverhältnissen des Kupfersulfates herrscht. Eine Entscheidung hierüber konnte nur auf experimentellem Wege erzielt werden, den der Vf. betreten hat.

Zur Bestimmung der elektromotorischen Kräfte bediente er sich eines EDELMANN'schen Cylinderquadranten-Elektrometers, welches von einer Wasserbatterie aus 180 Volta'schen Elementen: Zink, Brunnenwasser, Kupfer geladen wurde. Die freie Spannung dieser Kette erwies sich bald nach der Zusammensetzung als äußerst konstant, und die durch dieselbe erzielte Ablenkung der Nadel hatte wochenlang einen fast gleichen Wert, so daß Messungen, die oft Monate auseinander lagen, nur Differenzen von 0,1–0,2 p. c. aufwiesen. Die beiden Flüssigkeiten wurden durch Heber mit einander verbunden, die verwendeten Substanzen chemisch rein bezogen und als solche besonders geprüft; die Verdünnungsgrade der beiden Flüssigkeiten wurden durch das spezifische Gewicht, teilweise auch durch den Prozentgehalt an Salz oder Säure bestimmt.

Eine ganz besondere Aufmerksamkeit mußte jener Kombination geschenkt werden, die als Einheit allen anderen Bestimmungen zu grunde gelegt wurde. Es war dies ein Daniell'sches Element von der Zusammensetzung: amalgamiertes, chemisch reines Zink in verdünnter Schwefelsäure vom spez. Gewichte 1,075 bei 18° C., chemisch reines Kupfer in konzentrierter Kupfersulfatlösung vom spez. Gewichte 1,190 bis 1,200. Die freie Spannung dieses Normalelementes wurde am Elektrometer gemessen und erwies sich auch bei

längerer Zusammensetzung sehr konstant; erst nach 20 stündiger Zusammensetzung zeigte sich eine Abnahme von nur 0,6 p. c., innerhalb der ersten 6—8 Stunden war jedoch niemals eine bemerkbare Differenz zu verzeichnen. Weiter zeigte eine Versuchsreihe, daß die elektromotorische Kraft des Normalelementes von geringen Temperaturdifferenzen nicht beeinflusst werde, indem sich innerhalb der $6\frac{1}{2}$ Grade Temperaturdifferenz keine merkbare Änderung der freien Spannung zeigte.

Vf. stellte sich nun aus reiner Schwefelsäure vom spez. Gewichte 1,84 und destilliertem Wasser eine Anzahl Verdünnungen her, und bestimmte durch längere Versuchsreihen die Änderung der freien Spannung des Elementes, wenn bei gleichbleibender Kupfersulfatlösung eine Änderung in dem Verdünnungsgrade des Schwefelsäurehydrates eintrat. Aus der die Versuchsergebnisse enthaltenden Tabelle ergab sich, daß die elektromotorische Kraft bei gleichbleibender konzentrierter Kupfersulfatlösung wächst mit dem Gehalte an Schwefelsäurehydrat, jedoch nur bis zu einem Maximum, welches bei dem Konzentrationsgrade vom spez. Gewichte 1,186 (etwa 25 p. c. H_2SO_4) gefunden wurde; die Anwendung einer Säure vom spez. Gewichte 1,222 ergab bereits wieder eine Abnahme der freien Spannung.

In einer folgenden Versuchsreihe wurde die konzentrierte Kupfersulfatlösung durch vier verschiedene Verdünnungen dieses Salzes ersetzt, während die verschiedenen Schwefelsäurelösungen den gleichen Prozentgehalt wie in der ersten Reihe besaßen. Die mit jeder Kupfersulfatlösung erhaltenen Werte für die Verdünnungsgrade der Schwefelsäure sind in besonderen Tabellen zusammengestellt, welche lehren, daß die aus der ersten Versuchsreihe gefolgerten Schlüsse auch dann noch ihre Gültigkeit haben, wenn an die Stelle einer konzentrierten CuSO_4 -Lösung irgend welche Verdünnung dieses Salzes tritt. Die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes $\text{Zn}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{CuSO}_4, \text{Cu}$ nimmt mit dem Prozentgehalte der Säure zu; sie erreicht ein Maximum, das bei Anwendung von konzentrierter oder verdünnter Kupfervitriollösung an der gleichen Stelle, nämlich für 25 bis 30 prozentige Schwefelsäure, eintritt, bei weiterem Gehalte an Schwefelsäurehydrat nimmt die freie Spannung wieder ab. Die Erhöhung der elektromotorischen Kraft vollzieht sich jedoch für die verschiedenen Konzentrationsgrade des CuSO_4 nicht in dem gleichen Verhältnisse; vielmehr wird der Zuwachs um so bedeutender, je verdünnter die Kupfersulfatlösung genommen wird, und er ist am größten, wenn das Kupfer von reinem Wasser umgeben ist.

Die nun folgende Untersuchung sollte Aufschluß bringen über die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft des Daniell'schen Elementes von dem Konzentrationsgrade der Kupfersulfatlösung bei gleichbleibender Schwefelsäure, wofür die in der vorigen Versuchsreihe ausgeführten Messungen bereits das Material boten. Werden die gefundenen freien Spannungen für jede einzelne Schwefelsäurekonzentration und die verschiedenen Kupfersulfatlösungen zusammengestellt, so erhält man für jeden besonderen Fall den Einfluß der Änderung des letzteren Faktors. Es zeigte sich nun, daß bei Anwendung stärkerer Säuren die freie Spannung im Daniell'schen Elemente um so größer wird, je verdünnter die Kupfersulfatlösung, daß hingegen bei Anwendung sehr schwacher Säuren die elektromotorische Kraft mit zunehmender Verdünnung abnimmt. Der Übergang von dem einen in das andere Extrem erfolgt allmählich, d. h. der Zuwachs wird nach und nach kleiner und geht durch Null hindurch ins negative. Dieser Durchgang durch den Nullpunkt erfolgt für die vier untersuchten CuSO_4 -Lösungen fast gleichzeitig, d. h. es existiert ein Konzentrationsgrad der Säure (spez. Gewicht 1,0011 bei 16°C .), für welchen ein Daniell'sches Element die gleiche Spannung liefert, mag das Kupfersulfat konzentriert oder irgendwie verdünnt sein.. Unter dieser Grenze nimmt die elektromotorische Kraft mit zunehmender Verdünnung um so rascher ab, je mehr sich die Schwefelsäure dem Wasser nähert.

Dieses charakteristische Verhalten läßt vermuten, daß bei der Änderung der elektromotorischen Kraft, bedingt durch die Konzentration der Flüssigkeiten, nicht nur die Grenze zwischen den Metallen und den Flüssigkeiten, sondern auch die an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten selbst auftretenden Potentialdifferenzen von wesentlichem Einflusse seien, was sich aus den gefundenen Zahlenwerten auch direkt beweisen läßt.

Bevor Vf. aus diesen Thatsachen weitere Schlüsse ableitete, teilte er Versuche mit, welche sich auf die Veränderungen der elektromotorischen Kräfte des Daniell'schen Elementes mit der Zeit beziehen. Die Erzielung gleichmäßiger Resultate bei Anwendung stärkerer Säuren und verdünnter Kupfersulfatlösungen ist an die Bedingung geknüpft, daß die Ermittlung des Effektes möglichst bald geschieht. Während nämlich die Kombinationen, die eine gesättigte CuSO_4 -Lösung enthalten, eine große Konstanz auch bei längerer Zusammensetzung besitzen, nimmt die freie Spannung in den Elementen mit verdünnten Salzlösungen mit der Zeit ziemlich rasch ab. Wie die Versuche zeigten, er-

folgt diese Abnahme um so schneller, je verdünnter die Kupferlösung und je stärker die Säure genommen wird.

Dieser Umstand, in Verbindung mit den früher angeführten Thatsachen, daß erstens die durch Konzentration der Säure veranlaßte Zunahme der freien Spannung um so beträchtlicher wird, je verdünnter die Kupfersulfatlösung, daß zweitens bei Anwendung nicht allzu schwacher Säuren ein Element mit verdünntem Kupfervitriol, resp. Wasser, einen größeren Effekt liefert, als ein Element mit gesättigter Salzlösung, legt den Gedanken nahe, es möchte die Potentialdifferenz $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{CuSO}_4$ selbst um so bedeutender sich gestalten, je größer die Verdünnung von CuSO_4 und je reicher die Säure an Schwefelsäurehydrat ist. Nun scheinen ferner an der Grenze zwischen H_2SO_4 und verdünnten CuSO_4 -Lösungen sich Wärmeprozesse zu vollziehen, die in ihrem Verlaufe Analogien mit der eben vermuteten Veränderung der Potentialdifferenz $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{CuSO}_4$ darbieten müßten.

Wenn eine Säurelösung durch Zusatz von Wasser noch weitere Verdünnung erfährt, so wird hierdurch eine bestimmte Wärmemenge frei. Trifft mit demselben Konzentrationsgrade der Schwefelsäure eine verdünnte Kupfersulfatlösung zusammen, so ist es höchst wahrscheinlich, daß letztere einen Teil ihres Wassers zur weiteren Verdünnung der Säure abgibt. Ist nun zunächst auch mit der Abgabe von Wasser ein Wärmeverbrauch verbunden, so wird in zweiter Linie durch Verdünnung der ursprünglich gegebenen Säure Wärme erzeugt, und jedenfalls eine Menge, die an Größe das gebundene Wärmequantum überwiegt. Die so frei werdende Wärme muß aber um so beträchtlicher ausfallen, je mehr die CuSO_4 -Lösung sich dem Charakter des reinen Wassers nähert, und je konzentrierter die Schwefelsäure genommen wird.

Sucht man in diesen Wärmetönungen die Ursache der Erhöhung der freien Spannung, dann finden die im Daniell'schen Elemente beobachteten Erscheinungen eine einfache Erklärung.

Bleiben H_2SO_4 und CuSO_4 längere Zeit in Berührung, so ist ein Übergang von Säure in Kupfersulfat unvermeidlich. Dadurch erhält aber die verdünnte Kupfersulfatlösung einen sauren Charakter und die ursprünglich gegebene Wärmequelle wird wesentlich beeinträchtigt, d. h. es müßte nach obiger Hypothese die elektromotorische Kraft sofort abnehmen, was auch mit der Erfahrung übereinstimmt. Die minimalste Spur Schwefelsäure, die dem das Kupfer umgebenden Wasser oder verdünntem CuSO_4 zugesetzt wird, bewirkt ein rasches Sinken der freien Spannung.

Wieweit diese Schlüsse Berechtigung haben, läßt sich allerdings erst dann entscheiden, wenn die zwischen Schwefelsäure und Kupfersulfat statthabenden Wärmetönungen kalorimetrisch ermittelt sind; doch kann man sich leicht durch den Versuch überzeugen, daß beim Vermischen von Schwefelsäure und verdünntem Kupfervitriol Temperaturerhöhungen eintreten.

In einem Schlusskapitel seiner Abhandlung giebt Vf. Messungen über das Verhältnis seines Normalelementes zu anderen praktischen Einheiten. Er fand zwischen den Elementen: Latimer Clark: Normalelement: Daniell mit Zinksulfat das Verhältnis = 1217 : 1000 : 886. Weiter fand er sein Normalelement = 1,195 Volts. In einem Anhang endlich werden Messungen über die elektromotorische Kraft des Elementes: Zink, Schwefelsäure, Kupfer ausführlich mitgeteilt. (Sitzungsber. d. Münch. Akad. 1882. 467; Naturf. 15. 466—68. 9. Dez. 1882.)

2. Allgemeine Chemie.

W. Staedel, *Beziehungen zwischen Siedepunkten und spezifischen Volumen*. (Ber. Chem. Ges. 15. 2559—72. 13. Nov. [Okt.] 1882. Darmstadt.)

Berthelot, *Untersuchungen über das Bleijodid*. Im Laufe seiner Untersuchungen über die Doppelsalze, welche von den Haloidsalzen der Metalle abstammen, hat Vf. einige beachtenswerte Beobachtungen über das Bleijodid und seine Doppelsalze gemacht. Vf. erhielt zwei Doppeljodide, welche den von BOULLAY, resp. von DITE dargestellten Salzen entsprechen, aber andere Mengen von Wasser enthalten. Man stellt sie dar, indem man Bleijodid in einer warmen wässrigen konzentrierten Lösung von Jodkalium löst. Bei der ersten Abkühlung scheidet sich ein Salz von der Formel $\text{PbJ}_2, \text{KJ}, 2\text{HO}$ aus, welches sehr blaßgelb und krystallinisch ist. Bei stärkerer Abkühlung erhält man lange blaßgelbe Nadeln des Salzes $2\text{KJ}, 3\text{PbJ}_2, 6\text{HO}$. Diese beiden Salze verbinden sich miteinander und liefern intermediäre krystallinische Salze.

Beim Auflösen des Bleijodides in Jodkaliumlösung (1 Äq. = 2 l) tritt zuerst eine geringe Temperaturerniedrigung (—0,01 bis —0,02°), dann eine etwas größere Erhöhung (+0,02 bis +0,03°) ein. Dies scheint anzuzeigen, daß zuerst Lösung und dann Niederschlagung

eines Doppelsalzes erfolgt, aber das letztere bildet sich hier nur in kleinen Mengen wegen der Dissociation.

Eine kalt gesättigte Lösung von Bleijodid (0,5 g im Liter) wird sofort gefällt, wenn man einige Tropfen einer verdünnten Lösung von Jodkalium (1 Äq. = 2 l) oder wässrige Jodwasserstoffsäure (1 Äq. = 2 l) hinzusetzt: der Niederschlag erfordert viel Wasser, um sich wieder zu lösen. Dies erinnert an die bekannte Fällung des gelösten Bleichlorides durch Salzsäure (1 Äq. = 2 l).

Eine Lösung von Bleichlorid dagegen wird durch Chlorkalium nicht gefällt. Bleibromid in Wasser gelöst, wird durch Bromwasserstoffsäure (1 Äq. = 2 l), aber nicht durch eine verdünnte Lösung von Bromkalium gefällt.

Der Vf. hat die Bildungswärme dieser beiden Doppelsalze gemessen, sowohl in wasserfreiem, als auch in wasserhaltigem Zustande, indem er sie mit dem 30—40 fachen Gewichte Wasser behandelte. Das Jodkalium löst sich hierbei, während das Jodblei ungelöst bleibt; eine Spur des letzteren aber löst sich doch, während andererseits eine Spur Jodkalium im Niederschlage bleibt. Da indes Versuche mit reinem Wasser, verglichen mit anderen, unter Anwendung von Wasser, welches eine Spur Jodkalium enthielt, keine wahrnehmbaren Differenzen ergaben, so glaubt Vf., diese Fehlerquelle vernachlässigen zu können. Es wurde gefunden:

Erstes Salz.

KJ, PbJ, 2HO (1 Tl. + 40 Tle. Wasser) + Wasser, bei 17,5°	—7,82 cal
KJ, PbJ wasserfrei (frisch getrocknet) + Wasser „	—5,51 „.

Hieraus folgt, wenn man die Lösungswärmen des Jodkaliums, nämlich $-5,07 + 0,0360(t-18^\circ)$ in Rechnung bringt, für KJ = 166,1 g:

KJ, PbJ + 2HO flüssig = KJ, PbJ, 2HO krystallisiert	+2,31 cal
KJ, PbJ + Wasser fest	+0,88 „
KJ + PbJ + 2HO fest = KJ, PbJ, 2HO krystallisiert	+1,29 „
KJ + PbJ = KJ, PbJ wasserfrei	+0,42 „.

Zweites Salz.

2KJ, 3PbJ, 6HO + Wasser bei 17,7°	—15,82 cal
2KJ, 3PbJ frisch getrocknet	— 9,64 „.

Hieraus folgt:

2KJ, 3PbJ + 6HO flüssig = 2KJ, 3PbJ, 6HO	+6,18 cal
2KJ, 3PbJ + Wasser fest	+1,9 „
2KJ + 3PbJ + 6HO fest = 2KJ, 3PbJ, 6HO	+1,4 „
2KJ + 3PbJ = 2KJ, 3PbJ	—0,5 „.

Die Bildung des ersten Salzes in wasserhaltigem, wie in wasserfreiem Zustande ist exothermisch; die des zweiten Salzes ist nur für den wasserhaltigen Zustand exothermisch, für den wasserfreien Zustand dagegen endothermisch. Mit anderen Worten: das Doppelsalz kann nur als Hydrat direkt entstehen, indem es die zu seiner Konstitution nötige Energie aus der Hydratationswärme entnimmt.

Ist das Hydrat aber einmal gebildet, so tritt die Abscheidung des Wassers ein, indem dabei eine geringere Menge von Wärme wieder entzogen wird, ein Vorgang, der dem allgemeinen Mechanismus entspricht, welcher für die Bildung endothermischer Verbindungen durch Wechselzersetzung maßgebend ist. Es folgt daraus ferner, daß das Doppelsalz, sobald es entwässert ist, unbeständig sein muß, indem sich seine Komponenten allmählich wieder abscheiden, genau so, wie es bei den durch Schmelzung gebildeten Doppelsalzen der Fall ist, z. B. für das Kaliumquecksilberjodid und verschiedene analoge Verbindungen. (C. r. 95. 952—55. [20.*] Nov. 1882.)

H. Schwarz, *Vorlesungsexperimente mit Zinkstaub und Schwefel.* (Ber. Chem. Ges. 15. 2505—8. 13. Nov. [18. Okt.] 1882.)

3. Anorganische Chemie.

Moritz Traube, *Über Aktivierung des Sauerstoffes.* II. und III. Mitteilung. (Ber. Chem. Ges. 15. 2421—43. 13. Nov. [Sept.] 1882. Breslau.)

A. Lidoff und V. Tichomiroff, *Elektrolyse chloresaurer Salze*. Vff. beobachteten, daß bei der Elektrolyse gelöster Alkalichloride anfänglich Hypochlorite, hernach bei erhöhter Temperatur Chlorate gebildet werden. Es interessierte sie die Frage, welche Bedingungen dabei der Bildung von Chloraten von Chloraten die günstigsten seien, da möglicherweise die Darstellung von Chloraten aus Chloriden mittels der Elektrolyse von technischer Bedeutung werden konnte. Es gilt dies namentlich von der Darstellung von NaClO_3 , das etwa $2\frac{1}{2}$ mal höher im Preise steht als KClO_3 , während es zufolge seiner leichteren Löslichkeit und höherem Gehalte an Sauerstoff für manche Zwecke, z. B. für Oxydation von Anilinschwarz geeigneter wäre, als KClO_3 . Die Versuche wurden mittels einer GRAMME'schen Maschine (bei etwa 500 Umdrehungen in der Minute) vorgenommen. Bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen wurde stets zu Anfang unbedeutende Ausscheidung von Cl beobachtet; stets nahm diese Ausscheidung rasch ab, die Flüssigkeit erwärmte sich stark, die positive Kohlenelektrode begann zu schwinden, die Flüssigkeit bräunte sich. Der Prozentgehalt an Hypochloriten wächst dabei höchst unbedeutend, jener an Chloraten hingegen rasch. Eine Lösung von 400 g KCl in 900 g H_2O gab in dieser Weise in 25 Stunden beim Krystallisierenlassen 210 g Salz mit 70 p. c. KClO_3 , und zwar nach je sechs Stunden Stromwirkung 46, 79, 58,5, endlich nach den letzten sieben Stunden 26,5 g. Bei fortgesetzter Behandlung gab die noch zurückbleibende dunkelbraune Lösung fast kein KClO_3 mehr, während die Aufzehrung der Kohle dann so sehr anwuchs, daß die positive Elektrode nach jeder halben Stunde gewechselt werden mußte. Die Gesamtausbeute an KClO_3 betrug gegen 37 p. c. des genommenen KCl. In der Voraussetzung, daß bei der Einwirkung von Strömen großer Spannung ein Teil der Stromarbeit direkt zur Wärmeerzeugung und nicht zu chemischer Arbeit verbraucht wird, versuchten Vff. die Einwirkung schwächerer Ströme (entsprechend etwa sieben bis acht Bunsen'schen Elementen mittlerer Größe) durch Viertelung des ursprünglichen. Verwendet wurde hierzu eine NaCl-Lösung (200 g NaCl: 600 g H_2O). Die Erwärmung war dann unbedeutend (45°), die Ausbeute an NaClO_3 in 29 Stunden: 3,22—5,18 p. c. des genommenen NaCl, während sie bei ungeteilteten Ströme und einer Lösung von 900 g NaCl auf $2\frac{1}{2}$ l H_2O nach 32 Stunden 25,16 p. c. betrug. Weitere Versuche lehrten, daß die nach einiger Zeit stets eintretende rasche Aufzehrung der Kohle im Zusammenhange stehe mit dem wachsenden Gehalte an Chloraten; da diese in Lösungen von einer bestimmten Konzentration an selbst rasch durch den Strom in Chloride und O zersetzt werden, tritt alsdann Oxydation der Kohle ein (Bildung von Mellogen, Mellith- oder Hydromellithsäure), während der Gehalt an Chloraten stationär bleibt. Wird eine KClO_3 -Lösung (20:200) unter Anwendung einer positiven Elektrode von Platin zersetzt, so tritt Ozon- und KClO_4 -Bildung auf; die Zersetzung in KCl und O ist dabei jedoch bedeutend geringer, als bei Anwendung einer Kohlenelektrode. An KClO_4 wurden (in zwei Stunden) 14,5 p. c. des genommenen KClO_3 erhalten. Die Reaktion bei der Elektrolyse von KClO_3 ist also bei Anwendung einer Pt-Elektrode analog jener, wie sie beim Erhitzen von KClO_3 statthat; die Produkte sind KClO_4 , KCl und Sauerstoff, freilich bei der Elektrolyse in Form von Ozon. Letzteres ist auch die unmittelbare Ursache der Oxydation der Kohlenelektrode. Gelegentlich dieser Versuche beobachteten die Vff. auch, daß KClO_3 aus KCl-reichen Lösungen in Nadelform krystallisiert. (Zurn. rusk. chim. obs. 14. 341—49. Nov. 1882.)

Berthelot, Über die Zersetzung des Cyans. Im allgemeinen erlangen die exothermischen Zersetzungen, welche im stände sind, einen explosiven Charakter anzunehmen, diese Eigenschaft erst oberhalb einer gewissen Temperatur. Dies geht z. B. aus den Untersuchungen des Vff. über das Silberoxalat, das Ammoniumnitrat etc. hervor. Die vorliegenden Untersuchungen beziehen sich auf das Cyan. Vor einiger Zeit hat Vff. gezeigt, daß das Cyangas, welches sich unter Wärmeentwicklung in seine Elemente zersetzt (-37300 cal für $\text{C}_2\text{N} = 26 \text{ g}$) unter dem Einflusse der Detonation des Knallquecksilbers explosiv wird, jedenfalls wegen der sehr hohen Temperatur, welche durch die Zersetzung der ersten Schichten des Cyangases erzeugt wird, so daß sich die Explosion weiter fortpflanzen kann. Leitet man dagegen das Gas durch eine rotglühende Röhre, so findet nur eine langsame Zersetzung statt und ebenso durch eine Reihe elektrischer Funken. Selbst durch sehr starke Induktionsapparate gelang es erst nach mehreren Stunden, das Cyan vollständig zu zersetzen. Wahrscheinlich ist die in jedem Augenblicke zersetzte Menge des Gases zu gering, als daß die dabei entwickelte Wärme die Wirkungen der Abkühlung kompensieren könnte. Durch den elektrischen Lichtbogen dagegen wird die Zersetzung schneller bewirkt, und hierbei bildet sich, wenn die Kohle wasserstoffhaltig ist, Cyanwasserstoffsäure. (C. r. 95. 955—956 [20.] Nov. 1882.)

Eugen Obach, Über Schwefelkohlenstoff, insbesondere dessen Verhalten zu Kaliumpermanganat. Nach des Vff. Versuchen führt die von E. ALLARY (81. 435) empfohlene Methode zur Reinigung des Schwefelkohlenstoffes mittels Kaliumpermanganat zu ungenügenden Resultaten, weder festes Kaliumpermanganat, noch dessen neutrale oder ange-

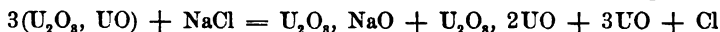
säuerte oder wässrigen Lösungen wirken direkt auf reinen Schwefelkohlenstoff ein, ebenso wenig auf die im käuflichen Material vorhandenen überreichenden, senföartigen Körper oder den freien Schwefel. Nur der etwa vorhandene Schwefelwasserstoff wird hierbei zerstört, wobei häufig freier Schwefel dafür in Lösung geht.

Dagegen schlägt OBACH nachstehende Reinigungsmethode für käuflichen Schwefelkohlenstoff vor. Das von etwaigem Wassergehalt mechanisch getrennte Produkt wird durch ein trocknes Filter in eine geräumige Kochflasche filtriert, in der sich einige Stücke gebrannter Kalk befinden. Hierauf wird aus 60–70° warmem Wasserbade bis auf einen kleinen Rückstand abdestilliert, in dem fast aller freier Schwefel und ein Teil der überreichenden Öle bleiben. Das Destillat enthält in den meisten Fällen Schwefelwasserstoff, außerdem noch überreichende Öle und etwas freien Schwefel. Es wird jetzt mit etwas gröblich gepulvertem Kaliumhypermanganat (circa 5 g pro Liter) geschüttelt und stehen gelassen, bis der Schwefelwasserstoff entfernt ist. Die abgegossene Flüssigkeit enthält jetzt noch einige fremde Öle und freien Schwefel, mehr als vor der Behandlung mit dem Hypermanganat. Im starken Stöpselglase wird die Flüssigkeit jetzt mit einigen Kubikzentimetern reinem Quecksilber geschüttelt, bis aller freier Schwefel gebunden ist, erst dann fügt man noch circa 25 g Quecksilbersulfat pro Liter hinzu und schüttelt wieder. Das Quecksilbersulfat kann erst dann vollständiger und leichter auf die schwefelhaltigen Öle einwirken, wenn zuvor der freie Schwefel entfernt wurde. Noch besser ist es, den Schwefelkohlenstoff vom Quecksilber abzugießen, ehe man die Behandlung mit dem Sulfat vornimmt. Man gießt jetzt in eine Kochflasche mit einigen Stückchen porösem Chlorcalcium ab und destilliert von dort aus direkt in das sorgfältig getrocknete und mit Glasstöpsel gut verschließbare Gefäß. Hierbei ist helles Tageslicht möglichst auszuschließen. (Journ. pr. Chem. 26. 281–307. Ende Okt. [Mitte Aug.] 1882. Woolwich).

G. Tobias, Über das Verhalten der Alkaliphosphate zu einigen Indikatoren. I. Phosphorsäure und Kali. II. Phosphorsäure und Natron. III. Phosphorsäure und Ammoniak. (Ber. Chem. Ges. 15. 2452–56. 13. Nov. [11. Okt.] 1882. Berlin).

J. W. Mallet, Ueber fraktionierte Entsäuerung von Ammoniumalaun und die Wertigkeit des Aluminiums. (Amer. Chem. Journ. 1882. 180–186. [20. Sept.] Univ. of Virginia.)

A. Ditte, Darstellung einiger kristallisierter Uranate auf trockenem Wege. Natriumuranat $U_2O_3 \cdot NaO$. Erhitzt man ein Gemenge von grünem Uranoxyd U_3O_8 und Kochsalz in einem Platintiegel, so daß der Boden beträchtlich heißer wird, als die oberen und mittleren Partien, so bildet sich bald an der Oberfläche der geschmolzenen Flüssigkeit, da wo dieselbe den Tiegel berührt, ein Ring von erstarrtem Kochsalz mit eingebetteten Krystallen. Dieser Ring hinterläßt nach dem Auflösen in Wasser glänzende grüngelbe, in Wasser unlösliche, in verdünnten Säuren leicht lösliche Blättchen von Natriumuranat. Dasselbe kann man nach der Beseitigung des ersten Ringes noch einmal wiederholen; zuletzt aber giebt die im Tiegel zurückbleibende Masse keine Krystallabscheidung an der Oberfläche mehr, selbst nicht nach sehr langem Erhitzen. Wird sie nach dem Erkalten durch Wasser vom Kochsalz befreit, so erfolgt ein dunkelgrüner, kristallisierter Rückstand, welcher sich in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure zu einer grünen Flüssigkeit auflöst und einen schwarzen kristallisierten Rückstand von Uranoxydul hinterläßt. Der lösliche Teil besteht aus dem intermediären Oxyd $U_2O_3 = UO_2, 2UO$. Den chemischen Vorgang bei dieser Reaktion drückt Vf. durch die Gleichung:



aus. Wiederholt man den Versuch unter Zusatz von etwas Natriumcarbonat, so sind die Resultate analog. Man erhält einen Ring, welcher langsam entsteht und gelbe, sehr glänzende Blättchen von Natriumuranat einschließt, und außerdem einen Rückstand, welcher aus einem Gemenge von Uranoxydul und dem intermediären Oxyd U_2O_3 besteht. Steigert man aber die Menge des Natriumcarbonates so, daß sie der des Kochsalzes ungefähr gleich kommt, so verwandelt sich bald alles in die genannten gelben Blättchen von Natriumuranat, ohne daß ein Rückstand hinterbleibt. In diesem Falle sind also das intermediäre Oxyd und das Oxydul vollständig oxydiert und in kristallisiertes Uranat umgewandelt worden. Auf ähnlichem Wege hat der Vf. das Kaliumuranat U_2O_3, KO , das Rubidiumuranat U_2O_3, RbO , das Lithiumuranat U_2O_3, LiO , das Magnesiumuranat U_2O_3, MgO , das Calciumuranat U_2O_3, CaO und ein zweites Calciumuranat $2U_2O_3, CaO$; sowie ferner die Strontiumuranate U_2O_3, SrO und $2U_2O_3, SrO$ und endlich die Bariumuranate U_2O_3, BaO und $2U_2O_3, BaO$ dargestellt, welches alles krystallinische, gelblich gefärbte, in Wasser unlösliche, in verdünnten Säuren lösliche Körper sind. [C. r. 95. 988–989 [20*.] Nov. 1882.)

F. Mauro und E. Panebianco, Über Fluoride und Oxyfluoride des Molybdäns. (Ber. Chem. Ges. 15. 2509–11. 13. Nov. [19. Okt.] 1882. Rom, Istituto Chimico.)

4. Organische Chemie.

M. G. Kutscherow, Über die *Einwirkung von Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe auf Merkurisalze*. Eingehend untersucht wurde die Einwirkung des Allylens. Wässrige Lösungen von Quecksilbersalzen scheiden beim Schütteln mit Allylen weiße, in manchen Fällen krystallinische Niederschläge aus, deren Zusammensetzung sich durch die allgemeine Formel:



ausdrücken läßt. Die Koeffizienten m , n und p sind für verschiedene Salze verschieden, so für HgCl_2 : $m = 3$, $n = 1$, $p = 2$; für $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$: $m = n = 1$, $p = 2$; für HgSO_4 : $m = 1$, $n = 2$, $p = 3$.

Die Leichtigkeit, mit welcher die Niederschläge auftreten, ist ungleich: bei $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, HgSO_4 und HgCl_2 sind die Reaktionen so empfindlich, wie die Reaktionen des Allylens mit ammoniakalischen Lösungen von Silber- und Cuprosalzen; in einer Lösung von HgBr_2 entsteht der Niederschlag bereits langsamer und in geringerer Menge; mit HgJ_2 läßt sich die Reaktion überhaupt nicht mehr wahrnehmen, mag schon das Allylen mit HgJ_2 in reinem Wasser geschüttelt oder das HgJ_2 in Form einer KJ-Lösung angewendet werden. Alle diese Niederschläge sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber leicht in HCl , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ u. a. unter Ausscheidung von Aceton. Letzteres Verhalten, sowie auch die Unfähigkeit beim Erhitzen oder durch den Schlag zu explodieren, lassen diese Verbindungen leicht von jenen unterscheiden, die bei der Einwirkung von Allylen aus ammoniakalischen Lösungen von Silber- und Cuprosalzen entstehen. Nach allem zu schliessen, sind die Verbindungen als Verbindungen basischer Quecksilbersalze mit Aceton aufzufassen, in welchem zwei Wasserstoffe durch ein Hg vertreten sind. Auch Quecksilberoxyd verbindet sich mit Allylen, und auch hier giebt das Reaktionsprodukt beim Einwirken von Säuren Aceton. Löst man Allylen auf HgJ_2 in HJ-Lösung bei Gegenwart von KOH einwirken, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der beim Lösen in Säuren Allylen abscheidet. Dieser Körper stellt aller Wahrscheinlichkeit nach ein Analogon der Allylenverbindungen mit Silber und Kupferoxydul dar. Diese Beobachtungen der Erklärung der Hydratation der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe mittels Quecksilbersalzen zu grunde legend (82. 113), giebt Vf. folgendes Bild von dem Mechanismus dieser Reaktion. Sie spielt sich in zwei Phasen ab: die erste besteht in der Bildung eines intermediären Produktes — der Verbindung eines basischen Quecksilbersalzes mit der Gruppe $(\text{C}_3\text{H}_4\text{HgO})$; die zweite in dem Zerfalle dieses Körpers unter dem Einflusse der Säure, die bei der ersten Phase in Freiheit gesetzt wird, wobei die Gruppe des basischen Salzes in das ursprüngliche neutrale Salz zurückverwandelt wird, während die Gruppe $(\text{C}_3\text{H}_4\text{HgO})$ unter Austausch von Hg gegen H_2 das Keton und das gleiche neutrale Hg-Salz liefert. Vf. untersuchte auch die Einwirkung von Quecksilbersalzen auf einige Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe und Allylalkohol. Die Resultate sind zum Teil positiv, aber die Untersuchung noch nicht abgeschlossen. (Zurn. rusk. chim. obsc. 14. 326—27. Nov. [7.* Okt.] 1882. St. Petersburg.)

Ad. Fauconnier, Über das *zweite Anhydrid des Mannits*. Wenn man Mannit im Vakuum der trockenen Destillation unterwirft, so erhält man eine gelblichbraune, mit empyreumatischen Substanzen gemengte Flüssigkeit, welche sich im Vakuum rektifizieren läßt. Der zwischen 160 und 190° bei einem Drucke von 0,03 m übergehende Anteil besteht zum großen Teile aus dem zweiten Anhydrid des Mannits, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$. Frisch destilliert, bildet dasselbe einen farblosen Sirup, der, wenn er vollkommen rein ist, zu voluminösen, bei 87° schmelzenden Krystallen erstarrt und bei 176° (0,03 m Druck) unverändert siedet, sich aber bei 274° unter gewöhnlichem Drucke teilweise zersetzt. Das Anhydrid ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und besitzt in hohem Grade die Fähigkeit der Überschmelzung. Es verbindet sich weder in der Kälte noch in der Wärme direkt mit Wasser und widersteht ebenso der Einwirkung des naszierenden Wasserstoffes. Brom wirkt nicht darauf ein, wenn man aber ein Gemenge beider Körper, sei es in trockenem Zustande, sei es unter Zusatz von Wasser, erwärmt, so entwickeln sich reichliche Mengen Bromwasserstoff und es entstehen harzige, schwarze, nicht destillierbare Produkte. Wird das Anhydrid acht Stunden lang mit seinem dreifachen Gewichte Essigsäureanhydrid erhitzt, so erhält man ein Acetylderivat, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$, welches dickflüssig, fast farblos ist und bei 197—198° unter einem Drucke von 28 mm siedet. Phosphoroxchlorid ist ohne Einwirkung auf das Anhydrid $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$, dagegen giebt Phosphorperchlorid ein Dichlorderivat, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}_2$, in Form von hexagonalen, in Äther leicht, in Alkohol und Benzin ziemlich leicht löslichen, in Wasser unlöslichen Blättchen, welche bei

der Destillation mit Wasser übergehen; Schmelzp. 49° , Siedep. 143° bei 43 mm. Mehr als 2 Atome Chlor in das Molekül einzuführen, gelang nicht.

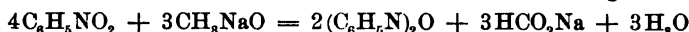
Erhitzt man das Anhydrid $C_6H_{10}O_4$ mit einem Gemenge von Äthyljodid und konzentrierter Kalilauge in geschlossenen Röhren vier Stunden lang auf 120° , so erhält man ein Monoäthylderivat, $C_6H_5O_2(C_2H_5)$, als farblose, ziemlich leicht bewegliche, in Wasser, Alkohol und Äther lösliche Flüssigkeit, die unter einem Drucke von 17 mm bei 165° siedet.

Aus den hier mitgetheilten Thatsachen kann man schließen 1. daß das zweite Anhydrid des Mannits ein gesättigter Körper ist und daß die Kohlenstoffatome, welche innerhalb seines Moleküls eintreten, in keinem Punkte eine doppelte Bindung haben; 2. daß darin zwei Alkoholhydroxyle enthalten sind. Es bleibt zu entscheiden, ob diese letzteren primär, sekundär oder tertiär sind, und in zweiter Linie, welches die Funktion der beiden anderen Atome Sauerstoff in der Gruppe $C_6H_8O_2(OH)_2$ ist. (C. r. 95. 991—93. [20.*] Nov. 1882.)

Br. Pawlewski, Über die kritischen Temperaturen der zusammengesetzten Ester von der Formel $C_nH_{2n}O_2$. I. Abhandl. (Ber. Chem. Ges. 15. 2460—64. 13. Nov. [Okt.] 1882. Lemberg.)

J. Horbaczewski, Synthese der Harnsäure. Diese wurde nach einer Mitteilung von LUDWIG durch Erhitzen von Glykokoll und Harnstoff bis zum Aufhören der Gasentwicklung und nachherigem Auslaugen der erhaltenen bräunlichen Masse bewirkt. (Wien. med. Presse; Ber. Chem. Ges. 15. 2678.)

N. Molcanowsky, Bereitung von Azoxybenzol nach Klinger's Methode. Die von KLINGER (Ber. Chem. Ges. 15. 865; C.-Bl. 1882. 357) vorgeschlagene Methode der Darstellung von Azoxybenzol ist so einfach und giebt angeblich eine so schöne Ausbeute, daß sie allen anderen Methoden vorgezogen werden müßte. Aber schon beim aufmerksamen Lesen der Notiz von KLINGER taucht einiges Bedenken gegen die von ihm erzielten schönen Resultate auf. KLINGER berechnet aus der Gleichung:



die theoretische Ausbeute zu 52 g für je 60 g Nitrobenzol; seine Ausbeute betrug 48 g. Nur unterlief KLINGER bei der Berechnung der theoretischen Ausbeute ein Fehler, da sich diese nur zu 48,2 ergibt, so zwar, daß seine Ausbeute 100 p. c. der theoretischen erreichte. Vf. versuchte unter genauer Einhaltung von KLINGER's Vorschrift dessen Methode und erhielt kaum 32 p. c. der theoretischen Ausbeute an Azoxybenzol; überdies war das Produkt bei weitem nicht so rein, als KLINGER angiebt. Das gleiche Nitrobenzol, wie es zu des Vf's. Versuchen diente, gab bei der Behandlung mit Na-Amalgam 87 p. c. der theoretischen Ausbeute an Azoxybenzol. (Zurn. rusk. chim. obsc. 14. 350. Novbr. [Juni.] 1882. St. Wladimir's Univ. Kiew.)

Arthur Calm, Zur Charakterisierung der p-Dichlorazobenzolmonosulfosäure. (Ber. Chem. Ges. 15. 2558—59. 13. Nov. [26. Okt.] 1882.)

N. Samonow, Über Azoxylol. Wird zum schwefelsauren Salze des Xylidins (Siedep. $198-210^{\circ}$) ein Gemenge von KOH und $K_2Fe(CN)_6$ gethan, so findet anfänglich Bildung eines orangefarbenen Niederschlages, später Harzausscheidung statt. Der von der Flüssigkeit möglichst rasch getrennte Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet, in Alkohol gelöst und behufs Zerstörung der Harze mit Chlor behandelt. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich alsdann rote Krystalle aus, deren Schmelzp. anfangs bei 120° , nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 128° lag. Die Analyse gab der Formel des Azoxylols entsprechende Zahlen. Es ist dieser Körper augenscheinlich identisch mit dem von A. A. WERIGO 1864 erhaltenen Azoxylol, entstehend durch Reduktion des asymmetrischen Nitroparaxylols mit Natriumamalgam. (Zurn. rusk. chim. obsc. 14. 327. Nov. [7.* Okt.] 1882. St. Wladimir's Univ. Kiew.)

Rich. Möhlau, Über die Einwirkung des Bromacetophenons auf Phenole. (Ber. Chem. Ges. 15. 2497—2500. 13. Nov. [18. Sept.] 1882. Dresden.)

F. Urech, Über Masseneinwirkung und Zeitverbrauch bei der Inversion von Saccharose. (Ber. Chem. Ges. 15. 2457—60. 13. Nov. [7. Okt.] 1882. Stuttgart.)

Paul Friedländer, Über o-Amidobenzaldehyd. (Ber. Chem. Ges. 15. 2572—75. 13. Nov. [28. Okt.] 1882.)

Rich. Möhlau, Über Diphenyldiisindolazofarbstoffe.

1. Diphenyldiisindolazotribrombenzol, $C_{40}H_{24}N_6Br_3$,
2. Diphenyldiisindolazodibromphenol, $C_{40}H_{28}N_6Br_2O_2$.

Konstitution des letzteren.

3. Diphenyldiisindolazobenzolsulfonsäure, $C_{40}H_{30}N_6S_2O_6$.

(Ber. Chem. Ges. 15. 2490—97. 13. Nov. [18. Sept.] 1882. Dresden.)

G. Tobias, Über die Bildung und Zersetzung des Formanilids und anderer formylierter Amine der aromatischen Reihe. (Ber. Chem. Ges. 15. 2443—52. 13. Nov. [Aug.] 1882. Berlin.)

Rich. Möhlau, Zur Kenntnis des Acetophenonanilids. Reduktion des Nitrosoacetophenonanilids. Umwandlung des Acetophenonnitrilanilids in Nitrosoacetophenonnitrilanilid. Oxydation des Acetophenonnitrilanilids. Reduktion des Acetophenonnitrilanilids. Konstitution des Acetophenonnitrilanilids und Nitrosoacetophenonnitrilanilids. (Ber. Chem. Ges. 15. 2466—80. 13. Nov. [18. Sept.] 1882. Dresden.)

Rich. Möhlau, Über Bromacetophenon. (Ber. Chem. Ges. 15. 2464—66. 13. Nov. [18. Sept.] 1882.)

Oskar Widman, Synthese von Indol aus Cuminol. Nitrocuminsäure. Nitrooxypropylbenzoesäure. Azooxypropylbenzoesäure. Nitropropenylbenzoesäure. Trockne Destillation der Nitropropenylbenzoesäure mit Kalk. (Ber. Chem. Ges. 15. 2547—53. 13. Nov. [25. Okt.] 1882. Upsala.)

Rich. Möhlau, Über Diphenyldiisindol. Überführung des Acetophenonanilids in Diphenyldiisindol. Konstitution des Diphenyldiisindols. Das Diphenyldiisindol und seine Derivate. Diphenyldiisindolpikrat, $C_{28}H_{22}N_2 + 2C_6H_7(NO_2)_3(OH)$. Nitrosoderivat des Diphenyldiisindols, $C_{28}H_{20}N_2(NO)_2$. Salzsaures Dinitrosodiphenyldiisindol, $C_{28}H_{20}N_2(NO)_2(HCl)_2$. Salpetersaures Dinitrosodiphenyldiisindol. (Ber. Chem. Ges. 15. 2480—90. 13. Nov. [18. Sept.] 1882. Dresden.)

Edv. Hjelt und Uno Collan, Über die Zusammensetzung des sogen. Ledumcamphers. (Ber. Chem. Ges. 15. 2500—1. 13. Nov. [15. Okt.] 1882.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

W. Earl Hidden, Über einige Mineralien aus Nordcarolina. Beryll, Columbit, Uranit, Euxenit, Fergusonit und Allanit. (Sill. Amer. Journ. [3.] 24. 372—74. November 1882.)

F. Pfaff, Über Kalksteine und Dolomite. In betreff der chemischen Zusammensetzung der Kalksteine lehren die zahlreichen Analysen derselben aus den verschiedensten Formationen zunächst, daß die wesentlichsten, in fast allen Kalken auftretenden Bestandteile: die in Salzsäure unlöslichen Stoffe, das Kalkcarbonat und das Magnesiumcarbonat, zwar sehr bedeutende Schwankungen aufweisen, aber kein bestimmtes Gesetz erkennen lassen, nach dem die Zusammensetzung von der Formation bedingt werde. So ergibt betreffs der unlöslichen Bestandteile eine Zusammenstellung von 36 Analysen, die vom Tiefseeschlamm durch alle Formationen bis zum Urkalk hinaufsteigen, daß sowohl unter den ältesten krystallinischen Kalken solche mit 15,14 und mit 0,13 p. c. vorkommen, als auch in der Kreide Werte von 24,60 und 0,63 p. c. angetroffen werden. „Bei genauerer Untersuchung der verschiedenen Schichtensysteme einer und derselben Formation dürfte sich wohl für alle dasselbe Resultat ergeben, das die detaillierteren Untersuchungen der Trias und des Jura von Württemberg und Bayern erkennen lassen, daß nämlich fast ganz reine, nicht einmal 1 p. c. unlösliche Bestandteile enthaltende Kalksteine sich finden, ebenso aber auch solche, die kaum mehr diesen Namen verdienen und auf der einen Seite durch die sog. Mergel in Thon, auf der anderen, wiewohl seltener, in Sandstein übergehen.

Eine einfache Erklärung findet diese Thatsache dadurch, daß wir die unlöslichen Bestandteile in den allermeisten Fällen fast ganz als mechanische, während der Ausscheidung der Carbonate aus dem gelösten Zustande sich zu Boden setzende Einschwemmungen ansehen müssen. Daß solche Einschwemmungen zu allen Zeiten der Menge nach gleichen Schwankungen unterworfen sein mußten, bedarf wohl keiner weiteren Auseinandersetzung. Aber auch hinsichtlich ihrer Zusammensetzung gilt dasselbe, nämlich auch hier zeigt sich eine sehr merkwürdige Gleichartigkeit der Zusammensetzung und der Schwankungen durch alle Formationen.

Von 19 den verschiedensten Formationen angehörigen Kalken sind die Analysen der unlöslichen Bestandteile als Beleg für die letztere Schlussfolgerung angeführt. Es ergibt sich aus denselben, daß die Hauptmasse derselben ein wasserhaltiges Ammonium-Eisen-Silicat ist, wie man es in den verschiedensten Arten von Thon ähnlich abgelagert findet, und neben diesem kommen, infolge der mechanisch eingeführten, durch Zertrümmerung und Zersetzung älterer Gesteine enthaltenen Massen, noch die verschiedensten anderen Mineralsubstanzen vor, die, wie HILGER's vier Analysen des Würzburger Wellen- und Muschelkalkes zeigen, selbst in ein und derselben Formation ebenso große Schwankungen darbieten, wie die Zusammensetzung des Tiefseeschlammes und die unlöslichen Rückstände aus Silurkalken. Würden wir auch für andere Formationen so genaue, systematisch durchgeführte Analysen haben, wie für die fränkische Trias, so würden wir wohl auch für andere ähnliche Schwankungen nachweisen können, und es möchte wohl niemand

daran Anstoß nehmen, wenn man schon jetzt behauptet, die mechanisch eingeführten und mit den Kalksteinen sich absetzenden, unlöslichen Rückstände derselben waren zu allen Zeiten die gleichen und den gleichen Schwankungen in ihrer chemischen Zusammensetzung unterworfen und größtenteils gleich den schwebenden Bestandteilen unserer Flüsse und dem unlöslichen Teile des Tiefseeschlammes.

Was ferner das Verhältnis des Calcium- und Magnesiumcarbonats betrifft, so halten sich bekanntlich im allgemeinen Kalksteine und Dolomite ziemlich wohl voneinander in der Art getrennt, daß ganze Schichtensysteme aus ziemlich reinem Kalk, andere dagegen ebenso aus ziemlich reinem Dolomit bestehen; nur in der Juraformation findet man an einzelnen Orte sehr schroffe Übergänge von Kalksteinen in Dolomite und ebenso auch alle Zwischenstufen zwischen dem reinen Kalk und dem reinen Dolomit. Aber auch hier, in dem Verhältnis der beiden Carbonate, zeigt sich durchaus keine Gesetzmäßigkeit, wenn man die verschiedenen Formationen, oder die Unterabteilungen der Formationen miteinander vergleicht; nicht einmal in ein und derselben Schicht bleibt dieses Verhältnis ein konstantes.

Von dem mikroskopischen Verhalten der Kalksteine und Dolomite berücksichtigte Vf. wie bei der chemischen Analyse auch nur dasjenige, welches in allen Formationen wiederkehrt, und konstatierte zunächst, daß ausnahmslos alle Kalksteine nur aus krystallinischem Calciumcarbonat bestehen, daß also alle Kalksteine körnige sind, und daß bloß hinsichtlich der Korngröße große Unterschiede obwalten. In der Regel sind die Körner in demselben Kalkstein von ziemlich gleicher Größe, während unter den dolomitischen Kalken sehr häufig bedeutende Größenunterschiede beobachtet werden; in verschiedenen Kalksteinen schwankt die Größe der Körner zwischen 0,002 und 0,08 mm. Die Kalksteinkörner sind auch in der Regel nach keiner Richtung vorwiegend ausgedehnt und lassen durch ihr optisches Verhalten sich als Krystallindividuen erkennen, Bemerkenswert ist ferner, daß die Strukturverhältnisse in den feinsten Kalksteinen dieselben sind wie bei den grobkörnigen Marmorarten und nichts von einer Schichtung, oder auch nur einer Parallelstruktur erkennen lassen.

Die Dolomite zeichnen sich von den Kalken bekanntlich dadurch aus, daß sie viel häufiger eine deutliche, mit bloßem Auge erkennbare, krystallinische Ausbildung zeigen. Aber auch die unkrystallinischen Dolomite zeigen unter dem Mikroskope genau dasselbe Verhalten wie die Kalksteine.

Was endlich die in Salzsäure unlöslichen Bestandteile betrifft, so kann man unter dem Mikroskope deutlich Glimmer, zuweilen Talk und Quarzkörner bis zu einer Größe von 0,3 mm unterscheiden; außerdem sieht man sehr häufig schwarze, undurchsichtige, bald größere, bald kleinere Körnchen, wohl organischer Natur. Ihre Verteilung durch das Gestein ist eine ganz gleichmäßige, und man überzeugt sich an recht dünnen Schläfen, daß die Körnchen und Splitterchen der unlöslichen Bestandteile nicht nur zwischen den einzelnen Kalkspatkörnern vorkommen, sondern auch in denselben eingeschlossen sind. Die Größe der unlöslichen Körnchen ist gleichfalls eine sehr verschiedene, aber meist eine geringere, als die der feinsten Kalkkörner; „immerhin sind diese unlöslichen Massen verglichen mit dem feinen Schlamm unserer Flüsse grob zu nennen,“ denn mit Wasser geschüttelt setzen sie sich viel schneller ab als die im Flußwasser suspendierten Teilchen. Mit den aus Tiefseeschlamm nach Behandlung mit Salzsäure zurückbleibenden haben die unlöslichen Bestandteile der meisten Kalke sehr große Ähnlichkeit.

Ganz dasselbe, was hier über die unlöslichen Bestandteile der Kalksteine erwähnt ist, gilt auch für die der Dolomite.

Daß die oolitischen Kalksteine keine organische Bildungen sind, ist längst erkannt; es sind die kleineren Kugeln häufig, die größeren immer aus einzelnen konzentrischen Lagen aufgebaut, die häufig einen Kern von Kalkstein oder anderer Art einschließen. Diese kugelige Struktur ist, wo sie mit bloßem Auge nicht erkannt wird, meist mikroskopisch nachweisbar. Vf. hat zuweilen auf künstlichem Wege ähnlich feine, aber viel kleinere Kugeln erhalten, wenn er eine Chlorcalciumlösung und Natriumcarbonat in einem Glas- troge der Diffusion überließ; oft bildeten sie sich aber nicht aus, ohne daß es möglich gewesen, einen Grund hierfür zu finden.

Die hier kurz angegebenen, mikroskopischen Thatsachen stützen nun, nach der Ansicht des Vfs. in keiner Weise die fast von allen Geologen geteilte Theorie, daß der Kalkstein, namentlich der wohlgeschichtete, marine, organischen Ursprungs sei, daß er aus dem Meerwasser durch die Thätigkeit der kleinsten Organismen ausgeschieden worden. Sehen wir von den Kalken, welche das feinste Korn besitzen, ab, so zeigen uns die übrigen deutlich gesonderte, größere Krystallkörner, die auch nicht eine Spur von organischen Formen aufweisen. In anderen finden wir nun allerdings wohl erhaltene, organische Gebilde, Foraminiferen namentlich in größerer Anzahl, aber selbst in der Kreide sind sie der Menge nach noch nicht über die unorganischen Kalkmassen vorherrschend; Kokko-

lithen aber sind in den eigentlichen Kalksteinen mit Entschiedenheit kaum je nachzuweisen. Mit Ausnahme der Kreide ist es mir in keinem Kalksteine gelungen, sie zu erkennen. Es ist nun freilich behauptet worden, daß das Fehlen der Kokkolithen durch eine spätere Umwandlung sich erkläre. Aber wenn auch die Möglichkeit einer solchen Umwandlung nicht a priori geleugnet werden kann, so liefert sie jedenfalls keinen Beweis für die stattgehabte Veränderung, während umgekehrt der Umstand, daß man in Kalksteinen ohne Kokkolithen sehr zarte Foraminiferen erhalten findet, direkt gegen eine solche Umwandlung spricht. Auch der Magnesiagehalt der Kalksteine und der beständige Wechsel desselben in den verschiedenen Formationen und Unterabteilungen spricht gegen den organischen Ursprung derselben. Wie für die Dolomite, wird man daher auch für die magnesiareichen Kalksteine und konsequenter Weise auch für alle Übergänge einen organischen Ursprung nicht zugeben dürfte.

Daß übrigens auch die Strukturverhältnisse der Kalke der Annahme einer Umwandlung derselben nicht besonders günstig sind, geht aus Versuchen hervor, die Vf. über künstlichen Absatz von Kalk gemacht hat. Liefs er ein Kalksalz gegen kohlen-saures Natron durch Zwischenschalten eines Capillarrohrs sehr langsam diffundieren, so erhielt er an der Oberfläche spiegelnde, ebene Blättchen, die unter dem Mikroskop sich manchen Kalcken auffallend ähnlich zeigten, namentlich in der Größe ihrer Körner und in der welligen Oberfläche derselben: Auch beim langsamen Verdampfen von Tropfsteinmassen erhielt er solche mit welligen Kontouren versehene Körper. Es zeigt das wenigstens soviel, daß auch, wenn sich Kalk durch Fällung oder Verdunstung absetzt, die dadurch erhaltenen Körnchen durchaus nicht regelmässige Formen annehmen müssen, und daß daher die rundlichen und welligen Umrisse der Körner in vielen Kalksteinen sehr gut mit der Annahme eines Absatzes derselben ohne Zuthun von organischen Wesen zu vereinigen ist.

Rätselhaft bleibt deswegen die Art und Weise des Absatzes der Kalke und der Dolomite immerhin, um so rätselhafter, wenn wir einen so beträchtlichen Wechsel in der Zusammensetzung der auf einander folgenden Gesteine sehen, wie er sich selbst an einer Lokalität bei einer so wenig mächtigen Schichtenreihe wie die fränkische Trias bemerklich macht ... Wir müssen die Lösung auch dieser Rätsel künftigen Forschungen überlassen. Wenn nun die Untersuchungen des Vfs. ihm keine positiven Resultate über die Art und Weise ergeben haben, wie die Kalke und Dolomite sich absetzten, so glaubt er doch, einiges über Zeit und Ort dieses Vorganges aus denselben zu erkennen, und zwar wesentlich durch Berücksichtigung des Verhaltens der unlöslichen Bestandteile.

Von denselben ist oben angeführt, daß sie im Verhältnis zu dem Schlamme unserer Flüsse ziemlich grobkörnig erscheinen und viel rascher sich absetzen als dieser. Dies spricht dafür, daß diese unlöslichen Massen nicht von großen, weit und lang fließenden Strömen in das Meer eingeführt wurden, sondern von kleineren rasch sich bewegenden Flüssen, oder durch die Thätigkeit des Meeres an Küsten erzeugt wurden. Ferner kann man schließen, daß sie auch im Meere nicht sehr weit transportiert worden sind. Für die bei weitem größte Zahl der heute auf den Festländern sich findenden Kalksteine läßt sich in der That meist leicht der Nachweis liefern, daß in nicht allzugroßer Entfernung sich zur Zeit ihrer Bildung Land befunden habe. In Rußland allein kann man Kalke finden, die von allen Festländern weit entfernt sich bildeten; doch standen von daher dem Vf. keine Kalksteine für die Untersuchung zur Verfügung.

Aus der oben angeführten, ganz gleichmässigen Verteilung der unlöslichen Bestandteile in den Kalcken und Dolomiten ist zu schließen, daß der Absatz des Kalkes und das Zubodensinken der schwebenden Bestandteile ein ununterbrochenes war, wenigstens so lange wir diese gleichmässige Verteilung wahrnehmen, also jedenfalls so lange sich eine Schicht bildete, und daß wahrscheinlich ein kurzer Stillstand in der Bildung des Kalkes, oder ein vorübergehendes, stärkeres Absetzen der unlöslichen Bestandteile eintrat als Zeichen, daß die ältere Schicht zu Ende sei, und eine neuere anfangte.

Die Ungleichartigkeit des Mengenverhältnisses des Kalkes und der unlöslichen Bestandteile in verschiedenen Kalksteinen erklärt sich sehr einfach aus der stärkeren oder schwächeren Einfuhr der mechanisch abgesetzten Massen. Letztere werden sicher, wenn auch in ungleicher Menge an verschiedenen Stellen und zu verschiedenen Zeiten, ununterbrochen ins Meer eingeführt und senken sich ununterbrochen zu Boden; ebenso sicher werden sie, je weiter sie von ihrer Ursprungsstelle fortgetragen werden, um so feiner und um so sparsamer in derselben Wassermasse; es werden daher die Kalke unter sonst gleichen Umständen sich um so reiner zeigen, je entfernter sie von den Küsten abgesetzt sind. Vf. macht weiter den Versuch, die Frage zu beantworten, ob es wahrscheinlich sei, daß auch nur Jahrtausende zur Bildung einer Schicht Kalk von mittlerer Mächtigkeit, etwa 20 cm, nötig gewesen seien, und zwar suchte er einen Anhalt dafür aus der Menge der mechanischen, in die Schicht eingeführten Gemengteile zu gewinnen.

Vf. wählte für diese Berechnung die obere Juraformation, welche eine Flächenaus-

dehnung von 300 geographischen Quadratmeilen, eine mittlere Tiefe von 1000 Fuß und einen mittleren Gehalt unlöslicher Bestandteile von 4 p. c. haben soll. Das Volum dieser Ablagerung würde, gleichmäßige Erfüllung vorausgesetzt, 156 504 794 700 000 Kubikfuß betragen, und in dieser Masse würden 6260 191 787 000 Kubikfuß unlöslicher Bestandteile enthalten sein. Nach den Untersuchungen am Mississippi führt dieser Strom gegenwärtig jährlich 7460 Millionen Kubikfuß unlöslicher Massen ins Meer, das ist eine Masse, welche in 839 Jahren schon denselben Betrag erreichen würde, wie die in der ganzen oberen Juraformation niedergelegte Schlammmasse. Dabei ist zu bedenken, daß über das Vorhandensein von so großen Flüssen, wie der Mississippi, zur Jurazeit keine Anhaltspunkte vorliegen, und daß kurze Flüsse mehr Schlamm enthalten. Wenn auch weitere Daten über den Schlammgehalt der Flüsse der Jurazeit fehlen, so läßt sich umgekehrt folgende Berechnung anstellen: Der Schlamm der Juraformation gleich 4 p. c. ergibt für eine Schicht von 20 cm Mächtigkeit eine Schlammmasse von der Dicke 8 mm. In den Versuchen des Vfs. senkten sich die suspendierten Massen des Jurakalkes stündlich um 12 cm; nimmt man hierfür nur 5 cm, so wird an einem Tage schon sämtliche in einer Wasserschicht von 120 cm Höhe enthaltene Masse sich gesetzt haben, und in einem Jahre der Inhalt von 432 m. Waren nun zur Bildung der 20 cm dicken Schicht 80 Jahre erforderlich, so hat sich jährlich eine Schicht unlöslicher Massen von 0,1 mm aus einer Wassermasse von 432 m abgesetzt; es betrüge danach der Gehalt des Wassers an Schlamm in 100 000 Teilen nur $\frac{1}{14}$. Und wenn wir für den Absatz der 20 cm dicken Schicht 800 Jahre voraussetzen, bekommen wir für das damalige Wasser einen Gehalt von $\frac{1}{140}$ Schlamm in 100 000 Teilen Wassers. Der Rhein aber führt 240 mal soviel Schlamm selbst bei dem minimalsten Gehalt an suspendierten Teilchen.

Es scheint daher, daß die Verhältnisse der unlöslichen Bestandteile der Kalke und Dolomite wenigstens in vielen Fällen besser mit der Annahme keiner so gar langen Zeitdauer der Entstehung ihrer Schichten übereinstimmen. (Sitzungsber. d. Münchner Akad. 1882. 551; Naturf. 15. 480—483. 16. Dez. 1882.)

P. Grigorjew, *Analyse der Wässer einiger Moskauener Quellen*. (Zurn. rusk. chim. obsc. 14. 328—40. Nov. 1882. Moskau.)

7. Analytische Chemie.

H. F. Starr, *Bestimmung des gesamten Kohlenstoffgehaltes in Stahl und Roheisen*. Für diese Methode wird kein Anspruch auf Originalität gemacht; wie die Bestimmung schnell und mit Sorgfalt gemacht werden kann, ist alles, was hier zu zeigen beabsichtigt wird. Eine möglichst neutrale konzentrierte Lösung von CuCl_2 wird durch Verdünnen bis auf das dreifache Volum gebracht und eine konzentrierte Lösung von CuCl_2 hergestellt, auf welche die Gegenwart von Salzsäure keinen Einfluss ausübt.

Für die Stahlanalyse wäge man 3 g, für Roheisen 1 g ab. Dieses thue man in ein kleines Becherglas, das ungefähr 250 ccm hält, und füge 50 ccm neutrale verdünnte CuCl_2 -Lösung hinzu. Wenige Augenblicke hindurch muß das Becherglas in Bewegung gehalten werden, damit das Kupfer schwammig niederfallen kann; wird es stehen gelassen, so würde das Kupfer Krystalle bilden, die außerordentlich schwer zu lösen sind. Die Reaktion des CuCl_2 auf Stahl bringt eine beträchtliche Wärme hervor und es ist daher, um Verluste zu verhüten, nötig, das Glas von Zeit zu Zeit in kaltes Wasser zu halten. Mit ungehärtetem Stahl oder mit Roheisen kann die Operation etwas länger dauern, aber bei gehärtetem Stahl, besonders in dünnen Spänen, sind 5—10 Minuten lang genug, um eine vollständige Fällung des Kupfers zu sichern. Nun füge man 50—75 ccm konzentrierte CuCl_2 -Lösung und 10—15 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu, stelle das Glas auf ein Wasserbad und, wenn es durchgewärmt ist, beginne man in kurzen Zwischenräumen zu rühren, bis vollständige Lösung des Kupfers bewirkt ist; dann filtriere man. Der Trichter sollte aus einer Röhre von weichem Glase gemacht werden, die 4—5 Zoll lang ist, einen inneren Durchmesser von $\frac{3}{4}$ Zoll hat, zu einer Spitze ausgezogen und dann abgebrochen wird. Man lege Stücke zerbrochenen Glases hinein bis zum Ansatz hinauf, und dann eine Lage Asbest. Die Art und Weise, wie der Asbest hineingelegt wird, bestimmt in vollem Maße die Zeitdauer, welche für die Analyse gebraucht wird. Wird er zu fest hineingepreßt, so kann, besonders bei sehr weichem Stahle, das Filtrieren einen ganzen Tag in Anspruch nehmen. Man kann es ganz bequem so einrichten, daß man die Flüssigkeit fast ebenso schnell hindurchlaufen läßt, wie sie hineingegossen wird. Nachdem die Lösung filtriert worden ist, füge man 4—5 ccm Salzsäure hinzu, um sich der vollständigen Lösung des Kupferchlorürs zu vergewissern. Man wasche gut mit heißem Wasser aus, wozu man wenigstens 200 ccm nimmt; dann füge man 10 ccm absoluten Alkohol hinzu und ziehe diesen so vollständig wie möglich aus, entweder mit Hilfe einer

Filterpumpe, oder indem man ein Stück abgefeilte Röhre an das Ende des Trichters hält und mit dem Munde aufzieht. Man trockne in einem Luftbade, stoße dann den Kohlenstoff und Asbest in ein Platinschälchen und reinige die Röhre vollständig mit etwas trockenem Asbest.

Bei seiner eigenen Arbeit gebraucht Vf. eine Verbrennungsröhre von Platin mit Platinhütchen, welche über die Enden der Röhre aufgesteckt werden. Eine U-Röhre, mit feinem Chlorcalcium gefüllt, zwischen der Verbrennungsröhre und einer U-Röhre, welche Natronkalk enthält, ist genügend; je mehr Trockenröhren da sind, desto leichter können Verluste eintreten. Vielleicht das einfachste Mittel, die Natronkalkröhre zu befestigen, ist, in der Mitte zwischen Anfang und Ende an jener Seite der Röhre, welche am weitesten von der Verbrennungsröhre entfernt ist, etwas Baumwolle zu legen, darauf einen halben Zoll gekörntes Chlorcalcium und dann noch etwas Baumwolle. Der Rest der Röhre muß natürlich mit Natronkalk gefüllt werden. Vf. zieht Natronkalk aus zwei Gründen einer Lösung von Atzkali vor: 1. bei Anwendung von Natronkalk kann man immer wissen, wann die Verbrennung vollendet ist, durch die allmähliche Abkühlung der Röhre bis auf die Temperatur des Zimmers, und 2. wird dem hindurchstreichenden Gase kein Widerstand entgegengestellt.

Immer gelangt vor dem Wägen Sauerstoff in die Natronkalkröhre. Vf. gebraucht niemals Kupferoxyd zur Unterstützung der Verbrennung, sondern wendet allein Sauerstoff an, sowohl zum Verbrennen des Kohlenstoffes als auch an Stelle des Aspirators, um ihn abzukühlen. Die ganze Operation kann bequem in zwei Stunden vollendet sein. (School of Mines Quarterly 1882. 290; B. H. Z. 42. 532—33. 15. Dez. 1882).

D. Boni, Nachweis des Campecheholzfarbstoffes im Wein. Behandelt man echten Rotwein mit einer hinreichenden Menge von Kalkmilch, so wird der Farbstoff (Önocyantin) zersetzt, und es bildet sich ein Niederschlag von grünlichgelber Farbe. Wenn dagegen der Wein mit Campecheholz gefärbt ist, so erhält man auf Zusatz der hinreichenden Menge Kalkmilch (die rote Farbe muß vollständig verändert werden) einen Niederschlag von bläulicher Farbe. Diese Reaktion ist so empfindlich, daß man selbst wenige Tropfen Campecheholzextrakt in einer großen Quantität Wein erkennt. Vf. empfiehlt die Reaktion als eine sehr sichere und auch von Laien ausführbare. Als Kontrollversuch wird der folgende empfohlen: Der Niederschlag wird, nachdem die Flüssigkeit abfiltriert ist, in einem Probierglase mit Wasser verdünnt. Dann wird tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, bis die Flüssigkeit wieder eine rote Farbe anzunehmen beginnt. Dann wird absoluter Alkohol zugesetzt und von neuem filtriert. Setzt man nun dem Filtrate einige Tropfen Ammoniummolybdat hinzu, so verwandelt sich die Farbe bei Anwesenheit des fraglichen Farbstoffs in purpurrot, während sie bei echtem Weine unverändert bleibt. (Ann. di Chim.; Pharm. C. H. 23. 593. 14. Dez. 1882.)

E. Geissler bemerkt hierzu: Nicht alle echten Weine geben mit Kalkmilch einen grünlichen Niederschlag, bei sehr vielen hat derselbe einen blauen oder schmutzig braunen Stich. Es ist deshalb sehr schwierig, Campecheholzfarbstoff im Wein so nachzuweisen, wie es der erste Teil der obigen Mitteilung angiebt. Dagegen scheint der Kontrollversuch recht gute Resultate zu geben. Die in geeigneter Weise vorbereiteten Filtrate von sechs verschiedenen echten Weinen änderten ihre Farbe beim Hinzufügen von Ammoniummolybdat nicht oder fast nicht, während in mit Campechetinktur versetzten Weinen die oben gekennzeichnete Farbenveränderung unverkennbar eintrat, auch wenn der Zusatz der Campechetinktur nur ein sehr geringer war. (Pharm. C. H. 23. 593. 14. Dez. 1882).

W. von der Becke, Die Milchprüfungsmethoden. Nach vergleichenden Untersuchungen bearbeitet und zusammengestellt. Dieses Werk enthält eine Zusammenstellung der Resultate aller vergleichenden Prüfungen nach den verschiedenen vorgeschlagenen Untersuchungsmethoden nebst Abbildung der zugehörigen Apparate. Es werden darin besprochen die Methoden der Milchanalyse von Haidlen, Hoppe-Seyler, Tolmatscheff, Brunner, Ritthausen, Adam, Gerber, Lehmann, Marpmann; ferner die Bestimmung der Trockensubstanz und des Wassers nach Behrend und Morgen, mittels des Halimeters von Reichelt, mittels des Laktometers von Geissler. Hierauf folgt eine Beschreibung des Laktodensimeters und eine Zusammenstellung der Methoden, welche zur Bestimmung des Fettes dienen: Rahmmesser oder Kremometer, optische Milchprüfungsmethoden, Laktobutyrometer und aräometrische Fettbestimmungsmethode. Ferner die Bestimmung der Stickstoffsubstanzen, des Milchzuckers und der Asche. (Bremen 1882.)

Kleine Mitteilungen.

Über Weinuntersuchung. Zusammenstellung der Vereinbarungen, welche von einigen Mitgliedern des Vereins analytischer Chemiker unter Hinzuziehung verschiedener anderer Analytiker in Neustadt a. H. und Mainz gefaßt worden sind. (Rep. analyt. Chem. 2. 308—318. 15. Okt. 1882.)

Über das Bleichen mit schwefliger Säure, von MARIUS MOYRET. Zur Bleiche der tierischen Fasern wird die gasförmige schweflige Säure oder Disulfite verwendet, auch schweflige Säure in Lösung, welche letztere weniger energisch wirkt als die beiden ersteren. Bei der Bleiche mit schwefliger Säure werden die Stoffe in einer Schwefelkammer auf Stangen aufgehängt und zwar feucht, wie sie nach dem Waschen und Schleudern aus den Zentrifugen kommen. Man bedeckt sie mit einer Lage dicken Tuches, welches von Zeit zu Zeit gewaschen werden muß. Nach der Beschickung der Schwefelkammer entzündet man in einer Ecke derselben den in einem eisernen Tiegel befindlichen Schwefel und verschließt die Kammer. So lange in der Luft der letzteren noch genügend Sauerstoff vorhanden ist, brennt der Schwefel und die schweflige Säure verdichtet sich auf der feuchten Faser. Nach der Ansicht des Vf.s wirkt die schweflige Säure nur im Augenblicke der Kondensation bleichend, und er vergleicht sie mit einer Wirkung der Säure im status nascendi, indem er das Nichtwirken der schwefligen Säure in Lösung auf das Fehlen dieses Umstandes zurückführt.

Lange vor RAOUL PICTET hatte CRACE-CALVERT in Manchester die schweflige Säure in Lösung zum Bleichen der Wolle vorgeschlagen; allein die von ihm errichtete Fabrik zur Darstellung von schwefliger Säure im großen hat längst zu arbeiten aufgehört. Je nach der Reinheit des Weiße, das man erhalten will, läßt man die Ware 12, 24 oder mehr Stunden in der Schwefelkammer. Das Bedecken mit Tuch verhindert, daß die an der Decke sich bildenden Schwefelsäuretröpfchen auf die Waare fallen und sie an den Berührungsstellen zerstören. Ist das Schwefeln beendet, so jagt man die in der Kammer befindliche Luft durch Gebläse in den Fabrikamin und unterwirft die Stoffe der Entschwefelung. Dies geschieht durch eine leichte Behandlung mit lauwarmer Salzsäure. Von etwaiger Schwefelkondensation herrührende gelbe Flecken verschwinden und das Weiß tritt hervor. Manchmal wird zweimal geschwefelt, wenn es sich um ein ganz besonderes gutes Weiß handelt. Man kann auch die Stoffe mit einer Sodalösung behandeln, in welchem Falle sich auf der Faser Natriumdisulfid bildet; es wird dieses Verfahren besonders zum Bleichen von Stroh benutzt.

Das Natriumdisulfid wird im großen zum Bleichen von loser Wolle angewendet; man läßt die Wolle in der Natriumsulfidlösung einige Stunden liegen und zieht sie dann durch lauwarmer Salzsäure. Im Augenblicke der Wirkung der Salzsäure auf das Disulfid hat man schweflige Säure im status nascendi, welche die Wolle bleicht. Nach Ansicht des Vf.s ist ein weiterer Beweis, daß die schweflige Säure nur im status nascendi wirkt, der Umstand, daß die Bäder sofort weggewaschen werden müssen, wenn sie mit schwefliger Säure gesättigt sind, da sie keine Wirkung mehr ausüben. (Textile de Lyon 1881. 153; Pol. J. 245. 183.)

Herstellung von künstlichem Leder aus Lederfasern, von COHN u. WOLLHEIM. (D. P.). Lederabfälle werden gewaschen und in ein Bad mit etwas Ätznatron und Ätzkali gebracht. Nach dem Aufschwellen setzt man dem Bade doppeltkohlensaures Natron hinzu, um einer Gallertbildung des Leders vorzubeugen. Die Masse wird unter Schlagen gewaschen, im Zerreißwolfe zerrissen, hierauf mit Wasser angerührt, sorgfältig mit Salzsäure neutralisiert und mit Wasser vollständig ausgewaschen. Andererseits werden getrocknete tierische Sehnen geklopft, auf einem Krempel zu einem wollähnlichen Stoffe zerrissen, kurze Zeit in ein Salzsäurebad gebracht und stark gepreßt, wodurch die Sehnenwolle in einen leimähnlichen Zustand übergeht. Von der so vorbereiteten Sehnenwolle setzt man 5 bis 10 p. c. den Lederabfällen zu und verarbeitet das Ganze auf der Papiermaschine zu Tafeln. Auf dem Langsiebe werden beide Seiten der Tafeln mit einer Mischung aus gleichen Teilen einer konzentrierten Alaun- und Kochsalzlösung besprengt, wodurch die Sehnenwolle wieder die faserige Textur annimmt und dabei die Lederfasern verkittet. Das Fabrikat wird auf einer Seite mit einer verdünnten Lösung von Kautschuk in Schwefelkohlenstoff bestrichen, worauf diese Seite durch Narben etc. ein lederähnliches Ansehen erhält. (D. Ind.-Ztg. 1882. 480.)

Analyse von Weinen aus Palästina, Kleinasien, Griechenland und Kalifornien, von A. STÜTZER.

Jahrgang	Cypern (Kommanderiawein)						
	Syrien (Muskatweine)						
	1866	1866	1871	1876	1878	1869	1873
Alkohol	14,86	15,26	13,80	10,67	13,16	15,10	14,62
Glycerin	0,622	2,004	0,821	0,410	0,504	0,862	1,092
Zucker	3,7	4,3	2,6	4,2	2,1	4,5	0,25
Extrakt	8,587	12,524	6,605	18,859	4,702	11,632	4,217
Asche	0,792	0,417	0,325	0,958	0,460	1,164	0,212
Kalk	0,019	0,018	0,011	0,454	0,024	0,017	0,016
Magnesia	0,055	0,049	0,033	0,046	0,036	0,051	0,033
Schwefelsäure	0,330	0,218	0,054	0,056	0,204	0,325	0,084
Phosphorsäure	0,045	0,041	0,042	0,051	0,033	0,053	0,035
Freie Säure (auf Weinsäure ber.)	0,692	0,828	0,610	0,570	0,611	0,706	0,760
Drehung im Polarisationsapparate (200 mm W.)	—4,86	—10,13	—4,86	—7,94	—5,08	—7,94	—0,90
Spez. Gewicht	1,0130	1,0251	1,0031	1,0371	1,0031	1,0199	0,9922
Auf 100 Tle. Extrakt sind an Asche vorhanden	9,2	3,3	14,1	5,0	9,7	10,0	5,0
Auf 100 Tle. Alkohol sind an Glycerin vorhanden	4,1	13,1	2,4	3,8	3,8	5,7	7,4

Jahrgang	Syrien (Muskat- wein)	Jerusalem			Ismid- Pinot	Ismid- Medoc	Ismid- Pinot
		weiß	rot	rot	(rot)	(rot)	gris (rot)
		1880	1880	1881	1881	1881	1881
Alkohol	12,81	12,64	12,56	13,96	12,23	10,17	14,28
Glycerin	0,320	—	—	—	—	—	—
Zucker	4,0	1,2	0,7	0,9	0,9	0,6	0,2
Extrakt	0,165	5,129	2,684	2,839	2,564	2,416	2,082
Asche	0,591	0,222	0,168	0,220	0,250	0,230	0,126
Kalk	0,019	—	—	—	—	—	—
Magnesia	0,036	—	—	—	—	—	—
Schwefelsäure	0,283	—	—	—	—	—	—
Phosphorsäure	0,023	—	—	—	—	—	—
Fr. Säure (a. Weins. ber.)	0,434	—	—	—	—	—	—
Drehung im Polar.-App. (200 mm W.)	—2,07	—2,29	—0,37	—1,07	—1,03	—1,73	—0,88
Spez. Gewicht	0,9951	1,0000	0,9911	0,9940	0,9921	0,9921	0,9871
Auf 100 Tle. Extrakt sind an Asche vorh.	14,1	4,3	6,2	7,6	9,7	9,5	6,0
Auf 100 Tle. Alkohol sind an Glycerin vorh.	2,4	—	—	—	—	—	—

Anschließend hieran teilt Vf. einige Analysen von griechischen Weinen mit, welche von der Firma FLOTHO und KAISER in Köln importiert und aus einer Handlung in Bonn bezogen waren, sowie die Analysen von zwei Weinen aus Kalifornien, die Vf. der Güte des amerikanischen Konsuls Dr. WAMER verdankt. Der kalifornische Weißwein stammte von Riesling-, der rote von Burgundertrauben. 100 cem enthalten in Gramm:

	Samos	Santorin	Malvasier I	Malvasier II	Muskat	California Riesling (weiß)	California Zinfandell (rot)
Alkohol	15,20	9,27	15,34	13,16	13,08	11,60	9,45
Glycerin	1,426	0,561	0,290	—	1,026	0,353	0,376
Extrakt	11,90	43,36	17,78	17,52	16,36	1,667	2,426
Asche	0,382	0,326	0,286	0,208	0,324	0,192	0,391
Zucker	8,20	9,82	8,20	9,20	8,82	0,10	0,10
Säure (auf Weins. ber.)	0,684	0,547	0,588	0,520	0,684	0,536*	0,750
Kalk	0,016	0,010	0,009	0,008	0,010	0,006	0,014
Magnesia	0,035	0,029	0,028	0,019	0,031	0,012	0,015
Schwefelsäure	0,053	0,057	0,034	0,018	0,006	0,058	0,141
Phosphorsäure	0,044	0,068	0,067	0,032	0,036	0,016	0,035
Spez. Gewicht	0,0231	0,1442	0,0511	0,0479	1,0458	0,9900	0,9830
Drehung im Pol.-App. (200 mm W.)	—7,87	—16,74	—11,71	—6,61	—9,47	± 0	± 0
Auf 100 Tle. Alkohol kommen Glycerin . . .	9,3	6,0	1,8	—	7,8	3,0	3,9
Auf 100 Tle. Extrakt kommen Asche	3,2	0,7	1,6	1,1	1,9	11,5	16,0

(Rep. anal. Chem. 2. 209—11. Bonn.)

* 0,15 p. c. freie Weinsäure enthaltend.

Patente: A. und L. BRIN, Paris. Verfahren und Apparat zur Gewinnung des Sauerstoffes aus der atmosphärischen Luft. Es geschieht unter Anwendung von Bariumsuperoxyd. (D. Pat. 15298. 2. Febr. 1881.) — F. X. BROSCHE Sohn, Prag. Neuerungen in dem Verfahren zur Gewinnung des Stickstoffes der Melassenschlempe, Elutionslauge und des Osmosewassers in Form von Ammoniak. Destillation der eingedampften Schlempe über Schlempekohle mit gelöschtem Kalk vermischt. (D. P. 14433. 9. Juli 1880.)

Inhalt: Becke, W. von der, Milchprüfungsmethoden 29. — Berthelot, Bleijodid 19; Zersetzung d. Cyans 21. — Boni, D., Nachw. des Campecheholzfarbstoffes im Weine 29. — Brin, A. und L., Gewinn. des Sauerstoffes 32. — Brosche, F. X. Sohn, Gewinn. des Stickstoffes 32. — Calm, A., p-Dichlorazobenzolmonosulfosäure 24. — Cohn und Wollheim, Herstellung von künstl. Leder aus Lederfasern 30. — Ditte, A., Darst. krystallisierter Uranate 22. — Fauconnier, A., Zweites Anhydrid des Mannits 23. — Friedländer, P., o-Amidobenzaldehyd 24. — Geissler, E., Nachw. von Campecheholzfarbstoff im Weine 29. — Grigorjew, P., Analyse der Wässer der Moskauer Quellen 28. — Hidden, W. E., Mineralien a. Nordcarolina 25. — Hjelt, E., und U. Collan, Ledumcampher 25. — Horbaczewski, J., Synthese der Harnsäure 24. — Kittler, E., Elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes 17. — Kutscherow, M. G., Einw. der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe auf Merkurisalze 23. — Lidoff, A., und V. Tichomiroff, Elektrolyse chloresaurer Salze 21. — Mallet, J. W., Fraktionierte Entwässerung von Ammoniumalaun 22. — Mauro, F., und R. Panebianco, Fluoride und Oxyfluoride des Molybdäns 22. — Möblau, R., Einw. v. Bromacetophenon 24; Diphenyldiisindolazofarbstoffe 24; Acetophenonanilin 25; Bromacetophenon 25; Diphenyldiisindol 25. — Molcanowsky, N., Darst. von Azoxybenzol 24. — Moyret, M., Bleichen mit schwefliger Säure 30. — Obach, E., Schwefelkohlenstoff 21. — Pawlewski, Br., Kritische Temperaturen der zusammengesetzten Ester 24. — Pfaff, F., Kalksteine und Dolomite 25. — Samonow, N., Azoxylol 24. — Schwarz, H., Vorlesungsexperimente über Schwefel und Zinkstaub 20. — Staedel, W., Beziehungen zwischen Siedepunkten und spez. Volumen 19. — Starr, H. F., Bestimm. des Kohlenstoffes in Eisen und Stahl 28. — Stützer, A., Analyse von Weinen 30. — Tobias, G., Verh. der Alkaliphosphate zu Indikatoren 22; Formanilid 25. — Traube, M., Aktivierung des Sauerstoffes 30. — Urech, F., Massenwirkung und Zellverbrauch bei der Inversion von Saccharose 24. — Weinuntersuchung 30. — Widman, O., Synthese von Indol aus Cuminol 25.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6-8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

F. M. Raoult, *Allgemeines Gesetz über das Erstarren der Lösungsmittel*. Wenn man mit A die Erniedrigung des Erstarrungspunktes bezeichnet, welche durch 1 g eines Körpers in 100 g des Lösungsmittels bewirkt wird, und M das Molekulargewicht der gelösten, wasserfrei gedachten Substanz ist (für $H = 1$, $O = 16$), so ist die molekulare Erstarrungspunktserniedrigung T (d. h. die Erniedrigung des Erstarrungspunktes durch 1 Mol. Substanz, gelöst in 100 g Flüssigkeit) für verdünnte Lösungen:

$$MA = T.$$

Die früheren Untersuchungen des Vf. haben gezeigt, daß in ein und derselben Flüssigkeit T für zahlreiche Gruppen chemischer Verbindungen verschiedener Art nahezu konstant ist. Er hat seitdem neue Untersuchungen ausgeführt, indem er dazu die folgenden Lösungsmittel benutzte, deren Erstarrungspunkt mit großer Genauigkeit bestimmt ist.

	Erstarrungsp.		Erstarrungsp.
Wasser	0,00°	Äthylendibromid	7,92°
Benzol	4,96°	Ameisensäure	8,52°
Nitrobenzol	5,28°	Essigsäure	16,75°

Alle diese Flüssigkeiten, mit Ausnahme von Wasser, ziehen sich beim Erstarren zusammen. Mehr als 200 verschiedene Verbindungen wurden in diesen sechs Lösungsmitteln gelöst. Die Einzelheiten der Versuche übergeht der Vf. und beschränkt sich auf Mitteilung der folgenden Resultate.

Alle Körper, welche sich in einem Lösungsmittel, das fähig ist, zu erstarren, lösen, erniedrigen den Erstarrungspunkt. Bei allen Flüssigkeiten nähern sich die molekularen Erstarrungspunktserniedrigungen, welche durch die verschiedenen Verbindungen veranlaßt werden, zwei Werten, welche für jede Flüssigkeit unveränderlich sind und von denen der eine doppelt so groß ist, als der andere. Der größere ist der normale, der kleinere entspricht dem Falle, wo die Moleküle des gelösten Körpers zu zweien miteinander verbunden sind. Die normale Erstarrungspunktserniedrigung variiert mit der Natur des Lösungsmittels: sie ist für Wasser 37, für Ameisensäure 28, für Essigsäure 39, für Benzol 49, für Nitrobenzol 70,5 und für Äthylendibromid 117. Dividiert man jede dieser Zahlen durch das Molekulargewicht des Lösungsmittels, dem sie entspricht, so erhält man, mit Ausnahme des Wassers, nahezu gleiche Werte:

Wasser	37 : 18 = 2,050	Benzol	49 : 78 = 0,628
Ameisensäure	28 : 46 = 0,608	Nitrobenzol	70,5 : 123 = 0,600
Essigsäure	39 : 60 = 0,650	Äthylendibromid	117 : 188 = 0,623

Wenn das Wasser sich dieser Regel unterordnen soll, so muß man annehmen, daß seine physikalischen Moleküle aus drei miteinander verbundenen chemischen Molekülen be-

stehen, wenigstens nahe beim Erstarrungspunkte. Man erhielt für diese Lösungsmittel $37:18 \times 3 = 0,685$. Es läßt sich demnach das folgende Gesetz formulieren:

Ein Molekül irgend eines zusammengesetzten Körpers erniedrigt, wenn es sich in 100 Molekülen irgend einer Flüssigkeit löst, den Erstarrungspunkt derselben um eine nahezu konstante Größe, welche bei $0,62^\circ$ liegt.

Dies Gesetz ist ganz allgemein, wenn man dabei annehmen darf, daß die physikalischen Moleküle, um die es sich hier handelt, aus zwei, und ausnahmsweise drei Molekülen zusammengesetzt sein können. (C. r. 95. 1030—33. [27.*] Nov. 1882.)

K. Krajevic, *Neue Methode der Untersuchung der Elastizität von Gasen*. I. Apparate und Untersuchungsmethode. II. Resultate. III. Projekt neuer Versuche in größerem Maßstabe. (Zurn. rusk. chim. obsc. 14. 396—419. Nov. 1882. St. Petersburg.)

B. Srezniewsky, *Die Verdunstung von Flüssigkeiten*. (Zurn. rusk. chim. obsc. 14. 420—69. Nov. 1882.)

N. A. Hesechus, Über ein *Luftkalorimeter*. Vf. berichtet über ein Luftkalorimeter, mittels dessen zwei aufeinanderfolgende Versuche (mit dem Untersuchungskörper und hierauf mit Wasser) unter solchen Bedingungen vollführt werden können, daß im Schlussresultate die gesuchte Wärmekapazität ausgedrückt erscheint bloß durch die Verrückung der Flüssigkeitssäulen im Manometer. (Zurn. rusk. chim. obsc. 14. 479. Nov. [26.* Okt.] 1882.)

W. Luginin, Über einen *neuen Apparat zur Bestimmung der spezifischen Wärmen*. (Ann. Chim. Phys. [5.] 27. 398—408. Nov. 1882; C.-Bl. 1882. 770.)

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, Über den *Chlorwasserstoffäther des Glykols*. (Ann. Chim. Phys. [5.] 27. 383—89. Nov. 1882; C.-Bl. 1881. 601.)

Hermann W. Vogel, Über *Lockyer's Dissociationstheorie*. Schon im Jahre 1880 nahm Vf. Gelegenheit, auf grund seiner Beobachtungen des Spektrums von chemisch reinem Wasserstoffe die Anschauung LOCKYER's zu bemängeln, daß das Calcium in sehr hoher Temperatur dissociert werde (79. 171). LOCKYER ging u. a. davon aus, daß in den von HUGGINS photographierten Spektren der sogen. weißen Sterne von den beiden Calciumlinien H' und H'' nur die erste vorhanden ist, und stellte demnach die Theorie auf, daß Calcium in hoher Temperatur in zwei Körper zerfalle, X und Y, von denen der erste die Linie H', der andere die Linie H'' gebe und daß in gedachten Sternen sich nur der erste finde. Vf. führte dagegen aus, daß der Wasserstoff außer den vier bekannten, leicht sichtbaren Linien noch eine ausgezeichnete, photographisch höchst intensiv wirkende Linie besitzt, die fast mit H' FRAUNHOFER zusammenfällt, und daß man die von HUGGINS beobachtete angebliche Calciumlinie um so mehr für die fünfte Wasserstofflinie zu halten berechtigt sei, als die bekannten Wasserstofflinien in den Spektren jener Sterne in ausgezeichneter Weise entwickelt sind und auch die von HUGGINS beobachteten ultravioletten Sternlinien mit den vom Vf. photographisch fixierten ultravioletten Wasserstofflinien übereinstimmen.

LOCKYER hat indessen seine Anschauung von der Dissociation nicht aufgegeben, sondern nach neuen Beweisen für dieselbe auf spektroskopischem Wege gesucht. Er macht darauf aufmerksam, daß u. a. im Spektrum der Sonnenflecke gewisse Eisenlinien verbreitert erscheinen, andere nicht, daß ferner manche derselben, wie λ 4918 und λ 4919,7 im Spektrum der Protuberanzen, welche anderweitige Eisenlinien zeigen, nicht vorkommen, wohl aber im Spektrum der Flecke, daß dagegen in diesen wieder unter Umständen Eisenlinien fehlen, die jene enthalten, und er sagt darauf hin: „Somit giebt es kein Eisen in der Sonne, sondern nur seine Bestandteile“.

Gegen diese Argumentation sind bereits LIVEING und DEWAR aufgetreten, indem sie nachwiesen, daß gewisse Spektrallinien eines Stoffes, z. B. λ 5210 Magnesium und verschiedene Calciumlinien nur sichtbar werden, wenn gewisse fremde Stoffe, im vorliegenden Falle Wasser einerseits, Eisen andererseits, gegenwärtig sind, daß somit das Fehlen gewisser Eisenlinien in den Spektren der Flecke oder Protuberanzen nicht auf eine Dissociation, sondern auf die Abwesenheit fremder Stoffe zurückzuführen sein dürfte, die eben das kräftige Auftreten jener Linien bedingen.

Nun fußt aber LOCKYER noch auf eine andere Thatsache, die durch LIVEING und DEWAR's Versuche nicht erklärt wird und die allerdings seiner Dissociationstheorie eine festere Stütze zu geben scheint, als die oben angeführten Fakta. Er sagt: „Die letzte Reihe von Beobachtungen betrifft den Grad der Bewegung der Dämpfe in den Sonnenflecken, welche bekanntlich angezeigt wird durch Änderungen in der Brechbarkeit der Linien. Wenn alle Linien des Eisens in einem Flecke durch Eisendampf hervorgebracht wären, der sich mit einer Geschwindigkeit von 40 km in der Sekunde bewegt, so wäre

diese Geschwindigkeit angezeigt durch eine Änderung der Brechbarkeit aller Linien. Wir finden aber, daß das nicht der Fall ist. Wir konstatieren nicht nur verschiedene Bewegungen, die von verschiedenen Linien angezeigt sind, sondern beobachteten in dem Grade der Bewegung dieselben Umkehrungen, wie in der Breite der Linien. Diese Thatsache erklärt sich leicht, wenn wir Dissociation annehmen, und ich kenne keine einfachere Art, sie zu deuten.“

Als Beispiel führt LOCKYER an, daß in den Flecken am 24. Dezember 1880, 1. und 6. Januar 1881 eine bestimmte Anzahl Eisenlinien gewunden erschienen, während andere gerade blieben.

Vf. glaubt nun, diese Fakta auf grund zahlreicher Beobachtungen in der Absorptions-Spektralanalyse deuten zu können, ohne zu der Hypothese der Dissociation seine Zuflucht nehmen zu müssen.

Es ist bekannt, daß die Lage der Absorptionsstreifen eines Körpers sehr wesentlich von der Dispersion des Mediums abhängt, in dem er gelöst oder inkorporiert ist. Oft bemerkt man, daß in stärker dispergierenden Medien die Absorptionsstreifen eines Körpers mehr nach Rot hin rücken. Hierbei tritt nun nicht selten der merkwürdige Fall ein, daß gewisse Absorptionsstreifen mit der Zunahme der Dispersion des Lösungsmittels verschoben werden, andere wieder nicht. Schon HAGENBACH beobachtete, daß z. B. die Chlorophyllstreifen I, III und IV in alkoholischer Lösung mehr nach Rot hin liegen, als in ätherischer, während der Streifen II in beiden Lösungen genau die gleiche Lage zeigt. Ähnliche Fälle beobachtete Vf. bei Uranoxydsalzen und bei Kobaltverbindungen.

Nun hat KUNDT bereits darauf aufmerksam gemacht, daß für Absorptionsspektren von Gasen dieselben Regeln gelten, wie für die Absorptionsspektren flüssiger Körper. Er fügt zwar hinzu: „Es bleibt nur fraglich, ob, wenn man z. B. untersalpetersaures Gas mit verschiedenen anderen durchsichtigen Gasen mischt, die Verschiebungen der Absorptionsstreifen so beträchtlich sind, daß sie bemerkt werden können.“ Dieser Zweifel betrifft aber nicht gedachte Regel, sondern nur die Möglichkeit ihrer experimentellen Prüfung. Es ist daher die Annahme zulässig, daß, in gleicher Weise wie bei Flüssigkeiten, beigemengte Medien auf die Stellung der Absorptionsstreifen auch bei Gasen wirken, und daß hier wie dort Verschiebungen einzelner Streifen eintreten können, während die Lage anderer ungeändert bleibt.

Wenn demnach in Sonnenflecken einzelne Eisenlinien eine Verschiebung erleiden, andere an derselben Stelle nicht, so ist nicht Bewegung der Grund, sondern die Beimischung eines fremden, stark dispergierenden Gases, welches auf die verschobenen Linien wirkt, auf die anderen nicht. Es folgt daraus ferner, daß Krümmung von Absorptionslinien der Sonnenflecke keineswegs immer als Bewegung der absorbierenden Gase in der Richtung der Beobachtungslinie gedeutet werden dürfen, sondern nur dann, wenn alle Linien eines Stoffes an der Krümmung teilnehmen.

Daß auch helle Linien leuchtender Gase unter ähnlichen Umständen „durch Beimischung eines anderen nicht leuchtenden, oder ein kontinuierliches Spektrum gebenden Dampfes“ eine Verrückung erleiden können, hat KUNDT bereits angedeutet. (Sitzungsb. d. K. Pr. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1882. 905—7. [2.*] Nov. Berlin.)

Berthelot, *Untersuchungen über den Glykoläther und die Äthylendioxyde*. (Ann. Chim. Phys. [5.] 27. 374—83. Nov. 1882; C.-Bl. 1881. 603.)

W. Luginin, *Über die Messung der Verbrennungswärme organischer Substanzen*. (Ann. Chim. Phys. [5.] 27. 347—74. Nov. 1882.)

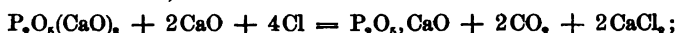
Berthelot, *Über das Chloralalkoholat*. (Ann. Chim. Phys. [5.] 27. 389—98. Novbr. 1882; C.-Bl. 1881. 341.)

3. Anorganische Chemie.

Arn. Schertel, *Das spezifische Gewicht des Schwefelsäuremonohydrates*. Die durch Abdampfen erhaltene oder bei der Destillation zuletzt mit konstanter Zusammensetzung übergehende konzentrierteste Säure ist zugleich die Säure vom höchsten spez. Gewichte (1,8575). Sie enthält 98,66 p. c. H_2SO_4 . Versetzt man sie mit Schwefelsäureanhydrid, so nimmt das spez. Gewicht ab und wird, sobald die Zusammensetzung des Monohydrates erreicht ist, gleich 1,854. Weiterer Zusatz von Anhydrid verursacht wieder ein Wachsen des spez. Gewichtes, bis der Anhydridgehalt die Höhe von 83 p. c. erreicht hat (1,8722). Das flüssige Monohydrat ist schon bei 0°, also zunächst seinem Gefrierpunkte, in Dissociation begriffen. (Journ. prakt. Chem. 26. 246—49. Ende Sept. 1882.)

J. Riban, *Bildung von Phosphoroxyclorid aus Tricalciumphosphat*. Bekanntlich läßt sich das Tricalciumphosphat durch Kohle nicht reduzieren, aber durch gleichzeitige Einwirkung von Kohle und Chlor entsteht bei Rotglühhitze Phosphor, Phosphortrichlorid oder Phosphorpentachlorid, je nach den Bedingungen des Versuches. Wie der Vf. ge-

funden, wirken Chlor und Kohle bei Temperaturen unter Rotglühhitze nicht mehr reduzierend auf das Salz; ebenso wenn man statt Kohle Kohlenoxyd anwendet. Allein er hat gefunden, daß, wenn man ein Gemenge von Chlor und Kohlenoxyd auf ein Gemenge von Kohle und Tricalciumphosphat einwirken läßt, das letztere auch bei niedriger Temperatur vollständig in Phosphoroxychlorid, POCl_3 , umgewandelt wird, wobei Chlorcalcium und Kohlensäure entsteht. Das Reduktionsmittel ist hier das Kohlenoxyd. Die Kohle selbst übt keine chemische Wirkung aus, sondern dient wohl nur als Kondensationsmittel für die Gase, wodurch deren Aktionsfähigkeit gesteigert wird. Die Reaktion verläuft, wie die Analysen ergeben haben, in zwei Phasen: in der ersten bildet sich Calciummetaphosphat und Chlorcalcium:



in der zweiten entsteht Phosphoroxychlorid, welches von dem Moment seiner Entstehung an abdestilliert:



Die Reaktion tritt schon bei 180° ein, vollendet sich aber bei 330 – 340° mit größser Geschwindigkeit und man erhält etwa $\frac{3}{4}$ der theoretischen Menge POCl_3 ; doch läßt sich auch der Rest noch gewinnen, wenn man die geschmolzene Masse nach dem Erkalten durch Auswaschen von dem Chlorcalcium, welches die Poren der Kohle verstopft, befreit und dann von neuem die Gase darauf einwirken läßt. Der Vf. nahm zu seinen Versuchen Tierkohle, welche die besten Resultate giebt, doch läßt sich auch jede andere Kohle dazu benutzen. Das gewonnene Oxychlorid ist fast rein; man braucht es nur durch eine nochmalige Rektifikation von etwas freiem Chlor und Kohlenoxydchlorid zu befreien. Wenn man seinen Dampf durch eine Verbrennungsröhre leitet, welche eine längere Schicht rotglühende Holzkohle enthält, so geht es vollständig in *Phosphortrichlorid* über, wobei sich Kohlenoxyd oder Kohlensäure bildet, je nach der Menge der Kohle und der Temperatur. Da sich das Trichlorid leicht in Phosphorpentachlorid, dieses in Phosphorsäure etc. umwandeln läßt, so bietet sich die obige Reaktion als eine bequeme und direkte Darstellungsmethode der Phosphorsäure dar. Es lassen sich auf diese Weise leicht Metallchloride, z. B. *Aluminiumchlorid*, aus Oxyden darstellen, da unter der gemeinschaftlichen Einwirkung von Kohlenoxyd und Chlor die Reduktion bei viel niedrigerer Temperatur verläuft. (C. r. 95. 1161–63. [4.*] Dez. 1882.)

J. M. van Bemmelen, *Die Hydrate des Beryllxydes*. (Journ. prakt. Chem. 26. 227–46. Ende Sept. [Juni.] 1882. Leiden.)

P. T. Clève, *Atomgewicht des Yttriums*. Im Jahre 1872 hat der Vf. das Atomgewicht des Yttriums durch Synthese des Sulfates aus der Yttererde, so wie man diese zur damaligen Zeit durch partielle Zersetzung der Nitate darzustellen wußte, bestimmt. Man kannte damals die Terbinerde noch nicht, welche kein Absorptionsspektrum und ein höheres Molekulargewicht besitzt. Als Zeichen der Reinheit für die Yttererde galt die Abwesenheit von Absorptionsstreifen, was heute nach der Entdeckung des Terbioms nicht mehr richtig ist. Es mußte daher das Atomgewicht des Yttriums von neuem bestimmt werden. Die Trennung der Terbinerde von der Yttererde ist sehr schwierig, erfordert außerordentlich viel Zeit und giebt eine sehr geringe Ausbeute. Die Methode der Zersetzung der Nitate giebt keine guten Resultate. Andererseits kann man sich nicht des Kaliumsulfates oder der Blausäure bedienen, sobald es sich um die Abscheidung kleiner Mengen Terbin handelt. Es blieb deshalb nichts anderes übrig, als eine saure Lösung des Nitrates mit Oxalsäure zu fällen und die Atomgewichte der verschiedenen Fraktionen zu bestimmen. Auf diesem Wege erhielt der Vf. schließlich 3–4 g Yttererde, deren Molekulargewicht konstant blieb. Die Analyse ergab in vier verschiedenen Fraktionen 48,507, 48,526, 48,497 und 48,494 p. c. Yttererde, Y_2O_3 , in dem Sulfate. Die Abweichungen sind sehr gering und bewegen sich durchaus innerhalb der Fehlergrenzen. Mit derselben kleinen Menge Yttererde wurden noch acht andere Bestimmungen gemacht, im ganzen also zwölf. Man erhielt im Maximum 48,526, im Minimum 48,483 und im Mittel aller zwölf Bestimmungen $48,503 \pm 0,00029$. Hiermit berechnet sich das Atomgewicht von $\text{Y}^{\text{III}} = 89,02$ (für O = 16, S = 32) oder $88,9 \pm 0,027$ (für O = 15,9633 $\pm$ 0,0035 und S = 31,984 $\pm$ 0,012). Die Bestimmungen aus dem Jahre 1872 hatten $48,605 \pm 0,0096$ p. c. Y_2O_3 in dem Sulfate und das Atomgewicht 89,485 ergeben. (C. r. 95. 1225–26. [11.*] Dez. 1882.)

Victor Jodin, Über das *photochemische Verhalten des Ferrioxalates*. (Ann. Chim. Phys. [5.] 27. 426–32. Nov. 1882; C.-Bl. 1882. 452.)

Lecoq de Boisbaudran, *Abscheidung des Galliums*. (Forts. von 82. 826.) In dieser Arbeit beschreibt Vf. die Trennung des Galliums von Wismut, Kupfer und Quecksilber. (C. r. 95. 1192–94. [11.*] Dez. 1882.)

A. Weller, *Notiz über eine höhere Oxydationsstufe des Titans.* (Ber. Chem. Ges. 15. 2599—2600. 13. Nov. [29. Okt.] 1882. Darmstadt.)

4. Organische Chemie.

Victor Meyer und Emil J. Constam, *Über die Azurolsäuren, eine Reihe stickstoffhaltiger Fettkörper.* Ausßer der früher beschriebenen Äthylazurolsäure machen die Vff. jetzt noch Mitteilungen über die *Propylazurolsäure*, welche durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Propylnitrolsäure dargestellt wurde. Die Versuche zur Darstellung der *Methylazurolsäure* führten zur Gewinnung eines strohgelben, amorphen Pulvers, welches oberhalb 100° heftig verpuffte, doch war die Ausbeute sehr gering und von einer Reindarstellung mußte Abstand genommen werden.

Erwärmt man Äthylazurolsäure auf dem Wasserbad mit verdünnter Salzsäure, so tritt alsbald lebhafte Gasentwicklung und damit verbundenes heftiges Aufschäumen ein. Nach einiger Zeit erhält man eine klare farblose Lösung, welche nach dem Eindampfen eine weiße Masse hinterläßt, die auf dem Wasserbad schmilzt und bei Zimmertemperatur warzenförmig erstarrt. Sie reagiert stark sauer, ist äußerst zerfließlich, in Alkohol leicht und mit Hinterlassung einer Spur Salmiak löslich; die alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid keine Fällung. Mit Quecksilberchlorid, FEHLING'scher Lösung und Silbernitrat entstehen die für Hydroxylamin charakteristischen Fällungen. Pikrinsäure und Oxalsäure fällen den neuen Körper nicht aus seinen Lösungen. Mit Kalilauge zusammengebracht, entsteht kein Geruch nach Ammoniak. Die angeführten Reaktionen veranlaßten die Vff., den weißen Körper als ein Hydroxylaminderivat anzusehen, und eine Chlorbestimmung, welche mit dem gebildeten hygroskopischen salzsauren Salze ausgeführt wurde, schien diese Annahme zu bestätigen. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen stimmten zufällig gut auf die Formel eines Äthylidenhydroxylamins: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NHOH})_2\text{HCl}$. Da das Arbeiten mit dem salzsauren Salze durch dessen Hygroskopizität und Veränderlichkeit sehr erschwert wurde, verwandelte man dasselbe in Sulfat, indem man in einem Teil der Lösung des Chlorids den Chlorgehalt bestimmte und hierauf die übrige Lösung mit genau der äquivalenten Menge schwefelsauren Silbers so lange digerierte, bis nur noch eine Spur unersetzten Chlorids vorhanden war. Ein Überschuss an Sulfat wurde aufs sorgfältigste vermieden. Nach dem Abfiltrieren von dem gebildeten Chlorsilber und dem Eindampfen des Filtrats hinterblieb das schwefelsaure Salz in Form eines weißen krystallinischen Pulvers, das nicht hygroskopisch war und sich durch Auswaschen mit absolutem Alkohol von unersetztem Chlorid ohne Schwierigkeit trennen ließ. Dieses Sulfat wurde analysiert und lieferte Zahlen, welche weder zu der vermuteten, noch irgend einer einfachen anderen Formel stimmten. Zahlreiche Schwefelbestimmungen, mit Salzen von verschiedener Darstellung vorgenommen, gaben übrigens die gleichen Zahlen, und die genaue Übereinstimmung in den Resultaten veranlaßte Vff. anfangs, das untersuchte Produkt als einheitlich anzusehen.

Die Untersuchung dieses Sulfats war der langwierigste und mühevollste Teil der ganzen Arbeit. Die Vff. verloren Wochen mit den Analysen dieses Produkts, welches sich zunächst auf keinerlei Weise als ein Gemisch zu erkennen gab. Erst bei einem Versuche, das Sulfat aus wässerigem Alkohol umzukrystallisieren, um es von einer hartnäckig anhaftenden Spur von Asche zu befreien, beobachteten sie, daß es ein Gemenge von zwei schwefelsauren Salzen ist, welche beide in absolutem Alkohol unlöslich sind, von denen aber das eine sich in 90prozentigem Weingeist löst, während das andere darin unlöslich ist. Das unlösliche reduziert FEHLING'sche Lösung und erwies sich als Hydroxylaminsulfat, das lösliche reduziert FEHLING'sche Lösung nicht und ist das Sulfat einer neuen organischen Substanz, des weiter unten beschriebenen „Äthylleukazons“. Die Trennungsmethode der beiden Körper ist folgende:

Man nimmt das Gemenge der beiden Salze in möglichst wenig kaltem Wasser auf und setzt hierauf etwa das zwanzigfache Volum an absolutem Alkohol zu. Sofort fällt ein weißes Pulver aus der Lösung nieder und wird durch Filtration von letzterer getrennt. Dieses Präzipitat ist *Hydroxylaminsulfat*, verunreinigt durch eine Spur von Asche und etwas schwefelsaures Ammonium, das beim Auflösen des Einwirkungsproduktes der Salzsäure auf Azurolsäure von der alkoholischen Lösung aufgenommen worden war.

Es wurde gelöst, mit überschüssigem Chlorbarium versetzt und nach der Trennung vom gebildeten Bariumsulfat die Lösung zur Trockne verdampft. Digerieren des Rückstandes mit 93prozentigem Alkohol hinterließ das überschüssige Chlorbarium und gab ein alkoholisches Filtrat, aus dem durch Zusatz von alkoholischer Platinchloridlösung der vorhandene Salmiak gefällt wurde. Aus dem Filtrat vom Platinsalmiak schied sich auf

Zusatz von Äther reines salzsaures Hydroxylamin aus, das nach dem Trocknen den Schmelz- und Zersetzungspunkt 149 bis 151° zeigt.

Das vom schwefelsauren Hydroxylamin befreite alkoholische Filtrat enthält das Sulfat einer neuen Verbindung, welche keine der Hydroxylaminreaktionen zeigt. Rein haben Vff. dieses Sulfat erhalten durch Eindampfen des alkoholischen Filtrats, Aufnehmen mit Wasser, Krystallisierenlassen aus der wässerigen Lösung und Umkrystallisieren aus Alkohol. Es stellt alsdann farblose, glänzende, durchsichtige, prismatische Krystalle dar, die bei 161,5° ohne Zersetzung schmelzen. In der Absicht, die dem Sulfat zu Grunde liegende Base zu isolieren, versetzten die Vff. eine Lösung desselben mit Barytwasser und fällten den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure. Das Filtrat vom schwefelsauren und kohlensauren Baryt erwies sich als barythaltig, und dies veranlaßte Vff., das Sulfat als die Schwefelsäureverbindung einer Substanz vom chemischen Charakter der Amidosäuren aufzufassen. In der That hat sich diese Annahme durch das Verhalten des neuen Körpers bestätigt.

Die Vff. stellten nun eine konzentrierte Lösung des Sulfats dar, bestimmten in einem Teile derselben den Schwefelgehalt und versetzten hierauf die Gesamtlösung mit der äquivalenten Menge titrierten Barytwassers. Das Filtrat vom schwefelsauren Baryt wurde auf ein kleines Volum eingedampft und krystallisieren gelassen. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus heissem Alkohol erhielt man die neue Verbindung, für welche die Vff., ihrer Farblosigkeit und Entstehung aus der Äthylazaurolsäure halber, den Namen *Äthylleukazon* vorschlagen, rein. Es sind weisse, atlasglänzende, spiefsige Krystalle, die bei 158 bis 158,5° C. zu einer wasserklaren, farblosen Flüssigkeit schmelzen, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. In hoher Temperatur verkohlt es.

Äthylleukazon rötet Lackmus und zeigt, wie erwähnt, in seinem Verhalten den Charakter einer Amidosäure, indem es sich sowohl mit Säuren als mit Basen, endlich auch mit Salzen verbindet. Auch in seinen Löslichkeitsverhältnissen schließt es sich den Amidosäuren an, indem es in Wasser und Alkohol leicht, in Äther unlöslich ist und aus alkoholischer Lösung durch Äther gefällt wird. Seine wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung. Seine empirische Zusammensetzung ist $C_8H_9N_3O$. Es wurde dargestellt; das Sulfat, das Bariumsalz und das Silberdoppelnitrat. Bei der Oxydation giebt das Äthylleukazon Essigsäure.

Außer den im vorstehenden nachgewiesenen Produkten, Hydroxylamin und Äthylleukazon, entstehen bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Äthylazaurolsäure Gase, die sich als ein Gemisch von Stickstoff und Stickoxydul erwiesen, sowie eine sehr kleine Menge von Essigsäure. Die Einwirkung von Salzsäure verläuft demnach jedenfalls im Sinne der folgenden Gleichung:



Der freiwerdende Sauerstoff dient zur Oxydation eines Theiles der Substanz und giebt zur Bildung von Essigsäure, Stickstoff und Stickoxydul Veranlassung.

Die Einwirkung von Ammoniak auf die Äthylazaurolsäure verläuft ebenso wie die der Salzsäure, ebenso giebt auch naszierender Wasserstoff Äthylleukazon. Durch Einwirkung der Wärme spaltet sich die Äthylazaurolsäure in Leukazon, Stickoxydul und Wasser, und bei der Oxydation giebt sie Essigsäure und Kohlensäure.

Auf die theoretischen Schlussbetrachtungen, welche die Vff. ihrer Arbeit anschließen, sei hiermit verwiesen. (Lieb. Ann. 214. 328—53. 5. Sept. 1882, Zürich.)

P. Melikoff, Über die *Addition der unterchlorigen Säure zu β -Orotensäure (Isocrotonensäure.)* Vorläufige Mitteilung. (Ber. Chem. Ges. 15. 2586—88. 13. Nov. [13. u. 25. Okt.] 1882. Odessa.)

Beaumont J. Grosjean, *Beiträge zur Chemie der Wein- und Citronensäure.* Folgende Notizen sind durch WARRINGTON aus des verstorbenen Vfs. Notizbuch gesammelt und in der Chemical Society zu London mitgeteilt worden.

1. *Über den Gewichtsverlust verschiedener Sorten von Citronensäure an trockener Luft.* Drei verschiedene Proben wurden gepulvert und in zwei Exsiccatoren über frischer konzentrierter Schwefelsäure etwa 14 Tage stehen gelassen. Die eine hatte 0,68, die andere 6,25 und die dritte 8,55 p. c. an Gewicht verloren. Nach abermals einer Woche betrug der Gewichtsverlust der ersten 1,75, der der zweiten 8,55, und nach etwa fünf Wochen der der ersten 8,47 p. c. Die Theorie verlangt 8,57 p. c.

2. *Bestimmung der Citronensäure im Citronensaft und in anderen Säften.* Die Methode durch Fällung mit Chlorcalcium etc. ist bekannt. Es scheint, daß die fällbare Säure in dem konzentrierten Citronensaft des Handels nahezu gleich der Menge der freien Säure im Saft ist. In 65 Fällen fand der Vf. im Durchschnitte 99,2 p. c., in zwei extremen Fällen 85,8 und 103,6 p. c., im Bergamottsaft wurden 98,4 p. c. gefunden.

3. *Einfluss der Wärme auf Weinsäurelösungen.* 40 g Weinsäure wurden in Wasser gelöst und bis zur Bildung einer Krystallkruste eingedampft. Die Acidität war hierdurch auf 97,9 p. c. reduziert worden, während die Orthoweinsäure durch Fällen mit Kaliumcitrat nur 74,6 p. c. betrug. Durch Verdünnen und nochmaliges, zwei Stunden lang fortgesetztes Erhitzen gab die Lösung 99,9 p. c. freie Säure und 99,9 p. c. Orthoweinsäure. Die zuerst gebildete Metaweinsäure ist also langsam wieder in Orthoweinsäure umgewandelt worden. Durch bloßes Stehen der obigen Lösung stieg nach zwei Monaten der Gehalt an Orthoweinsäure von 74,6 auf 90 p. c.

4. *Einfluss der Schwefelsäure auf die Krystallisation der Weinsäure.* Die Schwefelsäure vermindert die Löslichkeit der Weinsäure beträchtlich. Aus einer in verdünnter Schwefelsäure gesättigten Lösung krystallisiert weit mehr Weinsäure aus, als aus einer wässerigen. Letztere scheidet etwa nur 50 p. c. beim Abkühlen ab, während eine heisse Lösung in 1 Volum Wasser und $1\frac{1}{2}$ Volum Schwefelsäure 70 p. c. absetzt.

5. *Einwirkung von Kalium- und Natriumsulfat auf Calciumtartrat.* Bei der Fabrication der Weinsäure setzt man bekanntlich feuchten Gips zu, um das neutrale Kaliumtartrat zu zersetzen und die Weinsäure als Calciumtartrat zu fällen. Unter gewissen Bedingungen kehrt sich die Reaktion um, und wenn die Lösung des Kalium- oder Natriumsulfates stark genug ist, geht der ganze Niederschlag wieder in Lösung.

6. *Bestimmung der freien Schwefelsäure in Weinsäurelösung.* Um zu entscheiden, ob genug Schwefelsäure zur Zersetzung des Calciumtartrates zugesetzt ist, fügt man gewöhnlich einige Tropfen Chlorcalcium zu der Lösung; entsteht in wenig Minuten ein Niederschlag, so ist freie Schwefelsäure vorhanden. Der Vf. zeigt, dass diese Methode unter gewissen Vorsichtsmaßregeln zur quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure benutzt werden kann.

7. *Bestimmung der Weinsäure durch Fällung als Kaliumditartrat.* Die gewöhnliche Methode besteht darin, die Weinsäure durch überschüssiges Kaliumcitrat zu fällen, den Niederschlag mit einer fünfprozentigen Lösung von Chlorkalium, welche mit Kaliumditartrat gesättigt ist, auszuwaschen und durch Titration die Acidität des Niederschlages zu bestimmen.

Diese Methode hat zwei Fehlerquellen, die eine veranlaßt ein zu hohes Resultat durch Fällung eines sauren Citrates, die andere bedingt einen Verlust durch die Löslichkeit des Ditartrates in Lösungen von Citronensäure und Kaliumcitrat. Der Vf. hält es deshalb für nötig, dass bei genauen Bestimmungen vorläufige Proben mit abgemessenen Mengen der betreffenden Substanz anzustellen sind.

8. *Auffindung der Weinsäure bei Gegenwart von Citronensäure.* CAILLETET's Dichromatprobe (79. 14) giebt gute Resultate.

9. *Bestimmung organischer Säuren aus der Neutralisationskapazität der Asche ihrer Salze.* Bei Kalium- oder Natriumsalzen muß die Verbrennung bei der Spirituslampe, d. h. bei niedriger Temperatur, ausgeführt werden, um Verlust zu vermeiden.

10. *Titerstellung der Normalalkalilösung.* Als bestes Mittel hierzu empfiehlt der Vf. Kaliumditartrat: es läßt sich leicht in reinem Zustande herstellen, kann bei 100° getrocknet werden, ist nicht hygroskopisch und wegen seiner geringen Acidität kann man ein großes Gewicht davon anwenden. (Chem. N. 46. 239—40. 24. [16.] Novbr. 1882. London, Chem. Soc.)

G. L. Ciamician und M. Dennstedt, *Über Verbindungen aus der Pyrrolreihe.* III. Mittheilung. Einwirkung von Äthylchlorocarbonat auf die Kaliumverbindung des Pyrrols. Einwirkung von Ammoniak auf Tetroluräthan. Einwirkung des Allylbromids auf Pyrrolkalium. Einwirkung von Jod auf Pyrrolkalium. (Ber. Chem. Ges. 15. 2579—85. 13. Nov. [30. Okt.] 1882. Rom.)

O. Wallach, *Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide.* II. Abhandlung. (Vergl. 77. 114). IV. Verhalten der Amide der Oxalsäure zu Phosphorpentachlorid. — Die symmetrischen, zweifach substituierten Amide der Oxalsäure verhalten sich insofern abweichend von den bisher untersuchten Amidn anderer Säuren, als sie bei der Behandlung mit PCl_5 glatt in Basen besonderer Art übergehen, die der Vf. mit dem allgemeinen Namen *Oxaline* bezeichnet. Aus dieser Gruppe von Körpern wurde in voriger Abhandlung beschrieben das Chloroxalmethylin, $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClN}_2$, (aus dem Dimethylloxamid entstehend), das Chloroxaläthylin, $\text{C}_4\text{H}_8\text{ClN}_2$, (aus dem Diäthylloxamid), und das Chloroxalmethäthylin. Da diese Basen einem bisher unbekannten Verbindungstypus angehören, so war eine nähere Untersuchung derselben wünschenswert. Es war dabei erforderlich, auch höhere Homologe kennen zu lernen und die Verbindungsverhältnisse wenigstens einiger jener Basen genauer zu studieren. Es haben sich an dieser Arbeit beteiligt: F. OPPENHEIM, G. STRICKER und ERNST SCHULZE, über deren Anteil bereits früher (76. 722; 77. 563; 80. 327; 81. 312) berichtet wurde. Der Vf. giebt nun einen ausführlichen Bericht

über die ganzen Untersuchungen. Es werden darin hauptsächlich folgende Verbindungen beschrieben:

Das Oxaläthylin und seine Abkömmlinge, Bromoxaläthylin, Chloroxaläthylin, Brom-chloroxaläthylin, Dioxaläthylin. Das Oxalmethylin, Oxalpropylin und das Chloroxal-amylin. Ferner spricht die Abhandlung von den Beziehungen der Oxaline zu den Derivaten des Glyoxals: Methylglyoxalin, Propylglyoxalin und Amylglyoxalin.

Es geht aus dem mitgeteilten hervor, daß nur das Anfangsglied aus der Reihe der Oxaline auch unter die direkten Glyoxalinderivate gerechnet werden kann. Die höheren Homologen weichen wesentlich in den Eigenschaften voneinander ab. Die untenstehende Tabelle mag dazu dienen, einen Überblick über das physikalische Verhalten der oben beschriebenen Basen zu verschaffen. Besonders hebt Vf. folgende Punkte hervor:

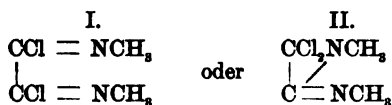
Die chlorhaltigen Oxaline bilden sich aus den zugehörigen Oxamiden um so schwieriger, d. h. bei um so höherer Temperatur, je größer ihr Molekulargewicht ist. Das spez. Gewicht der gechlorten Basen ist erheblich höher als das der zugehörigen chlorfreien, die Löslichkeit in Wasser bei den ersteren meist erheblich geringer als bei den letzteren. Dagegen zeigt sich eine auffallend geringe Abweichung im Siedepunkte. In allen beobachteten Fällen beträgt die Siedepunktsdifferenz zwischen chlorfreier und chlorhaltiger Base etwa nur 6°. Das spez. Gewicht fällt sowohl in der Reihe der Oxaline als der der Glyoxaline mit steigendem Molekulargewichte.

Die Glyoxaline zeigen einen höheren Siedepunkt, aber ein geringeres spez. Gewicht als die entsprechenden isomeren Oxaline. Die Differenz im spez. Gewichte ist zwischen den einzelnen Gliedern der zusammengehörigen Basenreihen eine auffallend konstante.

Formel	Spez. Gewicht		Siedepunkt	Löslichkeit in Wasser	
$C_4H_2ClN_2$	1,2437		205°	mischbar	
$C_6H_2ClN_2$	1,1420		218°	schwer löslich	
$C_8H_2ClN_2$	1,0900		236°	sehr schwer löslich	
$C_{12}H_2ClN_2$	—		267—270°	fast unlöslich	
$C_4H_6N_2$	1,036	1,036	197—199°	197—199°	mischbar
$C_6H_{10}N_2$	0,9820	0,9870	212—213°	219—223°	"
$C_8H_{14}N_2$	0,9520	0,940	229—230°	240—245°	"
	Oxaline	Glyoxa- line	Oxaline	Glyoxa- line	Oxaline
					Glyoxa- line

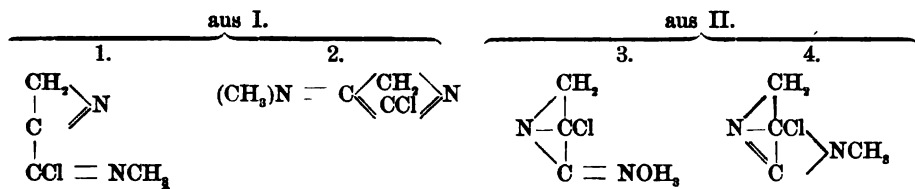
Was die *Konstitution der Oxaline* betrifft, so ist es, obgleich seit der vorigen Mitteilung über den Gegenstand eine ganze Reihe von Thatsachen gefunden wurde, welche für die Beurteilung der Konstitution der Oxaline von belang sind, auch noch nicht thunlich, von den verschiedenen möglichen und zum Teil unter einander sehr ähnlichen Formeln für dieselben eine als die allein richtige zu bezeichnen. Immerhin lassen sich aber jetzt schon die Atomkombinationen angeben, welche als die bei weitem wahrscheinlichsten für jene Basen gelten können.

Betrachten wir zunächst, welche Strukturformeln für die einfachsten Oxaline, das Chloroxalmethylin und Oxalmethylin, sich ergeben. Die Basen bilden sich aus dem Dimethyloxamid, $\begin{array}{c} \text{CONHCH}_3 \\ | \\ \text{CONHCH}_3 \end{array}$, mit PCl_5 , und zwar entsteht unzweifelhaft zunächst ein Amidchlorid der Formel $\begin{array}{c} \text{CCl}_2\text{NHCH}_3 \\ | \\ \text{CCl}_2\text{NHCH}_3 \end{array}$. Dies Tetrachlorid kann in doppelter Weise zwei Moleküle HCl verlieren und so in eins der Dichloride:

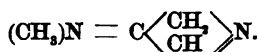


übergehen.

Aus jedem dieser Dichloride kann man aber wieder auf zwei verschiedene Arten ein Molekül Salzsäure abgespalten denken, und so kommt man zu vier möglichen Formeln für ein Chloroxalmethylin, nämlich:

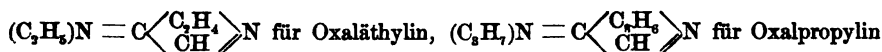


Von diesen Formeln wird man 1 und 3 verwerfen dürfen: 1, weil sie einen Imidchloridrest ($\text{CCl} = \text{NCH}_3$) enthält, das Cl in solchen Resten erfahrungsmäßig lose gebunden ist, im Chloroxalmethylin indessen das Chlor schwer ausgetauscht wird. 3 enthält den Stickstoff in wenig wahrscheinlicher Weise gebunden, und denkt man sich das Cl durch H ersetzt, so kommt man zu einer Formel für das Oxalmethylin (= Methylglyoxalin), die in keiner Beziehung zu einer einfach ableitbaren Formel für das Glyoxalin steht. Die Wahl zwischen den Formeln 2 und 4 endlich wird vorläufig wesentlich deshalb zu gunsten der ersteren ausfallen, weil die Bildung des Dichlorids I aus einem Amidchlorid in der Oxalsäurereihe einstweilen wohl eher zu denken ist, als die des Dichlorids II. Nimmt man nun Formel 2 als die wahrscheinlichste für das Chloroxalmethylin an, so folgt für das Oxalmethylin die Konstitutionsformel:

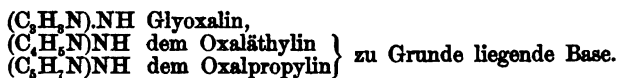


Dabei wird vorausgesetzt, daß bei dem Austausch von Cl gegen H keine Umlagerung innerhalb des Moleküls stattfindet. Diese Voraussetzung erscheint aber sehr gerechtfertigt, wenn man die große Ähnlichkeit bedenkt, welche gechlorte und chlorfreie Oxaline in den physikalischen und in den chemischen Eigenschaften zeigen.

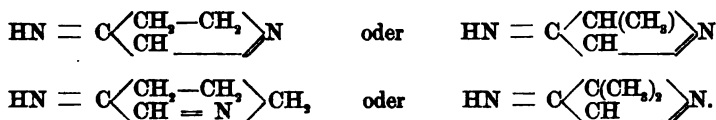
Mit der eben angenommenen Formel steht auch keine der bekannten Thatsachen in Widerspruch. Da ist namentlich zu erwähnen die Identität von Oxalmethylin mit Methylglyoxalin. Diese Formel läßt in der That das Oxalmethylin als methylierte sekundäre Base erkennen. Die zu Grunde liegende sekundäre Base $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2$ wäre das Glyoxalin = $\text{HN} = \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH} \end{array} \text{N}$. Die Formel für das Propyl- und Amyl glyoxalin ergibt sich nun von selbst und es ist auch sofort einzusehen, warum diese Basen nicht identisch sein können mit dem Oxaläthylin und Oxalpropylin. Nimmt man nämlich für letzteren Körper eine ganz entsprechende Bildungsweise an, wie für das Oxalmethylin, so kommt man zu der Formel



und erkennt auf den ersten Blick, daß diese Basen Derivate sein müssen zweier neuer, in gewissem Sinne mit dem Glyoxalin homologer sekundärer Basen, denen, verglichen mit diesem, die Formeln zukommen müssen:

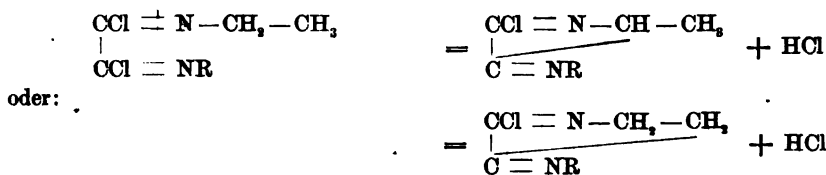


Schwer ist es vorläufig, zu beurteilen, ob die Gruppe C_2H_4 im Oxaläthylin eine Äthylen- oder eine Äthyliden-Gruppe ist und ebenso, ob die Gruppe C_2H_5 im Oxalpropylin eine Propyl- oder Isopropyl-Gruppe. Je nachdem werden die Strukturformeln für jene sekundären Basen nämlich werden:



Oder mit anderen Worten: je nachdem werden die dem Oxaläthylin und Oxalpropylin zu Grunde liegenden Basen wirkliche Homologe des Glyoxalins sein, oder sie werden sich in ihrer Konstitution dem Piperidin nähern.

Welche Atomkombination in diesen Basen faktisch vorliegt, wird natürlich dadurch bedingt sein, ob die hypothetisch angenommenen Imidchloride Chlor mit Wasserstoff verlieren, der dem N-Atom nahe oder fern gestellt ist, wie das folgende Beispiel erläutert:



und für die Entscheidung dieser Frage wäre es interessant, das Verhalten eines Oxamids, das etwa tertiäre Butylaminreste enthält, gegen PCl_5 zu kennen. (Lieb. Ann. 214. 257—327. 5. Sept. [Mai] 1882. Bonn.)

Arthur Hantzsch, Über die *Synthese pyridinartiger Verbindungen aus Acetessigäther und Aldehydammoniak*. (Habilitationsschrift, der philosophischen Fakultät der Universität Leipzig vorgelegt. Lieb. Ann. 215. 1—82. 22. Sept. 1882. Vergl. die vorläufige Mitteilung 1881. 619.)

A. H. Elliot, Über *Nitrosaccharose*. Dieser merkwürdige Körper ist bereits von SOBRERO (Compt. rend. 24. 247) 1847, von SCHOENBEIN (POGG. Ann. 70. 100), AD. und W. KNOP (C.-Bl. 1852, 423) und anderen untersucht, doch sind durch diese Arbeiten keine definitiven Schlüsse über seine Konstitution erzielt worden. ELLIOT hat nun den Körper auf verschiedene Weise dargestellt und seine Eigenschaften in mehrfacher Beziehung untersucht.

Zur Darstellung von Nitrosaccharose wurden reine Krystalle von Rohrzucker gepulvert, so daß sie ein Sieb von 1000 Maschen pro Quadratzoll passieren, und auf dem Wasserbade getrocknet. Dann wurden 50 g Schwefelsäure — spez. Gewicht 1,84 — und 25 g Salpetersäure — spez. Gewicht 1,53 — zusammengemischt und auf 15° C. abgekühlt; darauf wurden 25 g des Zuckers hinzugefügt und mit dem Säuregemisch zusammengrührt, wobei die Temperatur auf 30° C. wächst; die Mischung wird während 15 Minuten beständig gerührt. Der so gebildete Klumpen wird dann in kaltem Wasser geknetet und gewaschen, doch läßt sich die Säure schwer gänzlich entfernen. Das so erhaltene Material ist seidenglänzend, wachsw weich, klebt an den Fingern, wenn das Wasser entfernt ist, und wird bei 30° C. weich wie Pech. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade schmilzt es und zersetzt sich unter Abgabe roter Dämpfe. In ähnlicher Weise wurde die Darstellung mit 25 g Zucker, 400 g Schwefelsäure und 150 g Salpetersäure, oder mit 22 g Zucker, 176 g Schwefelsäure und 66 g Salpetersäure ausgeführt; auch wurde das eine Mal eine grössere Quantität — 100 g — Zucker verwendet. Die Nitrosaccharose löst sich in kaltem und heissem Wasser, in kaltem und heissem absoluten Alkohol; in 80proz. kalten Alkohol ist sie schwer löslich, in heissem löslich. In 50proz. kalten Alkohol ist sie unlöslich. Es wurde das Verhalten gegen noch viele andere Flüssigkeiten untersucht. — Aus den weiteren Beobachtungen ergaben sich dann noch folgende Resultate. Ferrochlorid reduziert in Gegenwart von Salzsäure Nitrosaccharose und verwandelt den Zucker in Glykose. Ammoniumhydrosulfid reduziert Nitrosaccharose, ohne den Zucker zu invertieren.

Über die Konstitution wird Folgendes mitgeteilt: Durch Reduktion mit Schwefelammonium ergeben sich 28,55 p. c. Zucker, durch Oxydation mit Ferrochlorid 41,45 p. c. NO_2 , im Nitrosaccharat zusammen 70 p. c.; der Rest des Körpers besteht aus Wasser, etwas freier Säure und vermutlich aus noch anderen Produkten, die durch Einwirkung der Säuren auf den Zucker entstanden. Berechnet man obige beide Bestandteile auf Prozente, so erhält man 40,78 p. c. Zucker und 59,21 p. c. NO_2 , oder ein Verhältnis von 1 Mol. Rohrzucker auf 8 Mol. NO_2 — genau 1:8,009. Aus diesen Zahlen geht hervor, daß Nitrosaccharose gebildet ist durch Vertretung von 8 Atomen Wasserstoff, im Zuckermolekül durch 8 Mol. NO_2 , was der Formel: $\text{C}_{12}\text{H}_{14}(\text{NO}_2)_8\text{O}_{11}$ entspricht. Wenn dies die richtige Formel ist, so würde der theoretische Betrag genauer sein 41,20 Zucker und 59,75 p. c. NO_2 , und wenn man diese Zahlen vergleicht mit obigen wirklich erhaltenen, so scheint die Richtigkeit der obigen Formel für Nitrosaccharose als sehr wahrscheinlich. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1882. 147; Chemiker-Ztg. No. 57; Ztschr. f. Rüb.-Zuck.-Ind. 19. 890—91. Nov. 1882.)

C. F. Cross und E. J. Bevan, Beiträge zur Chemie der Bastfaser. (Vergl. 82. 172 und 298). Die Vff. geben weitere Notizen, um zu zeigen, daß die verholzte Faser als eine chemisch einheitliche Substanz zu betrachten ist. Durch fraktionierte Lösungen in der SCHWETZER'schen Flüssigkeit und Fällung durch Säuren erhält man gleichartige, amorphe Modifikationen der Fasersubstanz, allerdings zeigte die Fähigkeit, mit Anilin-

sulfat eine gelbe Färbung anzunehmen, bei der ersten Fällung eine Verminderung und verschwand nach der zweiten Fällung ganz. Die Reaktion kommt nicht der Lignose selbst zu, sondern einem Zersetzungsprodukte derselben, was durch andere Versuche nachgewiesen wurde. Die Vff. fanden, daß das Mairogallol von STENHOUSE und GROVES mit Natriumsulfat eine brillante, charakteristische Farbenreaktion mit den chlorhaltigen Derivaten der Lignose giebt. Dies Verhalten in Verbindung mit der Gleichheit der Formel macht es sehr wahrscheinlich, daß ein Zusammenhang zwischen den aromatischen Derivaten der Fasersubstanz und den dreiatomigen Phenolen besteht. Die Vff. beschreiben ein höher gechlortes Derivat der Jutefaser, $C_{25}H_{14}Cl_{11}O_{16}$. Ein Körper von gleicher Zusammensetzung wurde auch aus der Faser von *Musa paradisiaca* erhalten. (Chem. N. 48. 240. 24. [16.] Nov. 1882. London, Chem. Soc.)

C. Webster, *Untersuchung verschiedener vegetabilischer Fasern*. Der Vf. hat die Faser folgender Pflanzen untersucht: Ananassa S., Musa P., Agave, Phormium T., Boehmeria P., Crotalaria J., Linum U., Urtica H. Es wurde von jeder die Elementaranalyse ausgeführt, ferner die Cellulose durch Chlorieren bestimmt und die allgemeinen Eigenschaften und Reaktionen untersucht. Keine dieser Fasern erscheint so gleichförmig als die der Jute. (Chem. N. 48. 240. 24. [16.] Nov. 1882. London, Chem. Soc.)

C. F. Cross und E. J. Bevan, *Oxydation der Cellulose*. Durch Einwirkung von 60-prozentiger heißer Salpetersäure wird die Cellulose in eine amorphe Substanz umgewandelt, welche beim Auswaschen zu einer gummiartigen Masse aufschwillt. Bei der Analyse ergaben Produkte von verschiedener Herstellung übereinstimmend die Formel $C_8H_8O_{16}$. Die Vff. schlagen den Namen *Oxycellulose* vor. (Chem. N. 48. 240. 24. [16.] Nov. 1882. London, Chem. Soc.)

H. Janovsky, *Beiträge zur Kenntnis der direkten Substitutionsprodukte des Azobenzols*. (Ber. Chem. Ges. 15. 2575—79. 13. Nov. [Okt.] 1882. Reichenberg.)

E. Louise, *Über einen neuen Kohlenwasserstoff*. Nach der Methode von FRIEDEL und CRAFTS entsteht durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Mesitylen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid *Benzylmesitylen*. Um nur ein monosubstituiertes Derivat zu erhalten, wurde das Mesitylen, $C_6H_3(CH_3)_3$, in großem Überschuß angewendet, z. B. 120 g auf 20 g Benzylchlorid. Man erhitzte das Gemenge auf 100° und setzte das Aluminiumchlorid successive zu, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufhörte. Es reichten hierzu ungefähr 3 g Aluminiumchlorid aus. Im Anfange der Reaktion wird das Gemenge violett, dann immer dunkler und zuletzt fast schwarz und undurchsichtig. Durch Eintragen des Produktes in Wasser scheidet sich eine durchsichtige, gelbliche Flüssigkeit an der Oberfläche ab, welche durch wiederholte Rektifikation ein zwischen 300 und 303° siedendes Produkt gab. Dasselbe zeigte in auffallendem Maße das Phänomen der Überschmelzung, indem es 14 Tage lang flüssig blieb, obwohl es zu wiederholten Malen auf -25° abgekühlt wurde. Als man aber Krystalle, welche sich zufällig in einer der Versuchsröhren gebildet hatten, hineinfallen ließ, erstarrte die ganze Substanz zu einer krystallinischen weißen Masse, welche bei der Analyse die Formel des Benzylmesitylens, $C_6H_2(C_6H_5)(CH_3)_3$, ergab. Dieses ist leicht löslich in Benzol, Petroleumäther, Alkohol, Äther, Essigsäure, Aceton etc. und scheidet sich aus diesen verschiedenen Lösungsmitteln in kleinen weißen Krystallnadeln ab, welche bei 31° schmelzen. Wenn man die alkoholische Lösung mit Pikrinsäure sättigt, so erhält man durch Abkühlen citronengelbe Nadeln, welche jedenfalls die Pikrinsäureverbindung des Kohlenwasserstoffes darstellen.

Bei dieser Reaktion von Benzylchlorid auf Mesitylen, welches symmetrisches Trime-thylbenzol ist, entsteht nur ein Kohlenwasserstoff und nicht zwei oder gar drei Isomere. (C. r. 95. 1163—75. [4.*] Dez. 1882.)

7. Analytische Chemie.

E. Schwarz, *Der forensisch-chemische Nachweis des Gelsemins in tierischen Flüssigkeiten und Geweben mit Berücksichtigung seiner Unterscheidung von Strychnin und verwandten Alkaloiden*. Die Präparate aus dem Gelsemium sempervirens erfreuen sich besonders in Amerika einer ausgedehnten therapeutischen Anwendung. Sie sind 1864 in die Pharmakopöe der Vereinigten Staaten aufgenommen worden. Da das Gelsemin ein sehr intensiv wirkendes Alkaloid ist, und die Präparate aus der Droge einen ziemlich wechselnden Gehalt an wirksamer Substanz besitzen, so ist es erklärlich, daß schon eine nicht unbeträchtliche Anzahl von Vergiftungen mit demselben vorgekommen sind. Selbstmord mit demselben ist etwa in 2 bis 3 Fällen beobachtet worden. Weil bis jetzt keine genügende Untersuchung über den Nachweis des Gelsemins in Leichenteilen vorliegt, unternahm SCHWARZ unter DRAGENDORFF's Leitung die Ausfüllung dieser Lücke. — Die Pflanze hat die verschiedensten Namen erhalten und wurde von DE CANDOLLE zu den Loganiaceen, von DECAIRNE zu den Apocynen, von anderen Autoren wieder zu

anderen Familien gezählt. In der neuesten Pharmakopöe der Vereinigten Staaten wird sie den Loganiaceen zugezählt und wird als englischer Name noch die Bezeichnung „Yellow Jasmine“ angegeben.

In dem Pulv. rad. Gelsemii kommt neben dem Gelsemin auch reichlich Äsculin vor. Das Äsculin, das zuerst aus der Rinde des *Asculus Hippocastanum* dargestellt worden, ist ein Glucosid, löslich in Alkohol, in 672 Tln. kalten und 12,5 Tln. kochenden Wassers; unlöslich in Äther. Ein Teil Äsculin macht $1\frac{1}{2}$ Million Teile Wasser blau fluoreszieren, welche Fluoreszenz durch Säuren aufgehoben oder schwächer gemacht, durch Alkalien verstärkt wird. Mit Chlorwasser giebt es in Lösungen eine rote Färbung, in verdünnter Salpetersäure löst es sich gelb, um auf Zusatz von überschüssigem Kali rot zu werden. Es reduziert alkalische Kupferlösung beim Kochen und wird von Bleizucker als gelber krystallinischer Niederschlag gefällt. Will man Äsculin von Gelsemin trennen, so schüttelt man das Äsculin in saurer Lösung mit Chloroform aus, während das Gelsemin in das Chloroform erst übergeht, nachdem man die Flüssigkeit alkalisch gemacht hat. In einigen Versuchen am Tier konstatierte Verf., daß Äsculin auch selbst in größeren Dosen keine starke Wirkung auf den Organismus ausübt, daß es zum Teil unverändert in den Harn übertritt, und dort durch seine prachtvolle Fluoreszenz in alkalischer Lösung und die erwähnten Reaktionen nachgewiesen werden kann. Wenn es sich darum handelt, Gelsemin sicher chemisch zu charakterisieren, so ist zu berücksichtigen, daß man es leicht in einigen Reaktionen mit Strychnin und Quebrachin verwechseln kann.

Gelsemin in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, zeigt nach Zusatz von Kaliumdichromat eine kirschrote Färbung, wobei aber zu bemerken ist, daß anfangs blaue oder grüne Streifen auftreten können, namentlich bei Stellen, wo das Gelsemin nicht ordentlich gelöst worden war. Die kirschrote Lösung wird allmählich misfarben graubraun.

Strychnin zeigte gleichzeitig die bekannten Farbenübergänge von blauviolett und kirschrot und wurde endlich ziegelrot. Diese Färbung hält sich länger als 24 Stunden.

Quebrachin wurde nur ganz allmählich blauviolett. Ein Übergang zu kirschrot wurde nur andeutungsweise beobachtet und erst nach längerer Zeit.

In Schwefelsäuredihydrat gelöst und mit Kaliumdichromat versetzt, zeigten die Alkaloide dieselben Erscheinungen. Beim Gelsemin traten an den Rändern mehr grüne Punkte und Streifen auf und die ganze Lösung wurde schmutzig graugrün. Quebrachin zeigte dieselben Farbenscheinungen wie bei Lösung in konzentrierter Schwefelsäure, nur war die Färbung eine bedeutend schwächere.

In Schwefelsäuretrihydrat gelöst, zeigten die Alkaloide nach Zusatz von Kaliumdichromat bedeutende Abweichungen.

Beim Gelsemin stellen sich anfangs leichter als bei Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure blaue und grüne Färbungen ein. Die kirschrote Färbung geht dann in intensiv grüne oder bläulichgrüne über, während beim Strychnin die Lösung in derselben Zeit ziegelrot wird. Die bei Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure und Dihydrat am Rande auftretenden grünen Punkte und Streifen sind auch auf die Einwirkung von Schwefelsäuretrihydrat auf das Gelsemin zurückzuführen, welches letztere sich durch Anziehung von Feuchtigkeit aus der Luft bildet.

Mit Strychnin ist die Reaktion dieselbe, wie in Lösungen in konz. Schwefelsäure und Schwefelsäuredihydrat.

Quebrachin zeigt in Lösung in Schwefelsäuretrihydrat mit Kaliumdichromat gar keine Reaktion, verhält sich also wie Curarin und kann dadurch gut von Strychnin und Gelsemin unterschieden werden. Macht man in gleicher Weise obige Reaktionen mit Lösungen der Alkaloide in konz. Schwefelsäure, Schwefelsäuredi- und trihydrat und Mangansuperoxyd statt Kaliumdichromat, so erhält man im ganzen gleiche Resultate, nur sind bei Gelsemin und besonders bei Quebrachin die Färbungen mit konz. Schwefelsäure und Mangansuperoxyd viel dunkler und schöner, und ist die Reaktion namentlich für Quebrachin zu empfehlen.

Mit Schwefelsäuredihydrat giebt Quebrachin nur eine leichte violette Färbung, mit Schwefelsäuretrihydrat gar keine Reaktion. Von einem Übergange in kirschrot ist kaum etwas zu bemerken, wodurch schon eine Unterscheidung von Strychnin und namentlich Gelsemin gegeben ist. Hervorzuheben ist noch, daß Gelsemin und Strychnin mit Schwefelsäuredihydrat und Mangansuperoxyd eine fast gleiche Reaktion geben.

Außer diesen sind noch folgende Reaktionen recht scharf.

Konzentrierte Schwefelsäure löst Gelsemin mit gelbbrauner Farbe. Quebrachin wird mit ähnlicher Farbe gelöst, Strychnin farblos.

Eisenhaltige Schwefelsäure zeigt mit Gelsemin und Strychnin keine Reaktion. Quebrachin wird blauviolett gefärbt.

FROEHDE's Reagens giebt mit Gelsemin eine rehbraune, allmählich in gelblichgrün

übergehende Färbung. Es ist zu berücksichtigen, daß Ptomaine eine ähnliche Reaktion geben. Strychnin zeigt keine Reaktion, Geissospermin und Quebrachin geben eine blaue Färbung.

Zucker und konzentrierte Schwefelsäure giebt mit Gelsemin eine kirschrote Färbung. Die Reaktion ist sehr empfindlich. Unangenehm ist, daß Fette, Gallensäuren, Aconitin, Codein und Delphinoidin dieselbe Reaktion geben.

Strychnin giebt keine Rotfärbung, wohl aber Quebrachin.

Das BRONARDEL-BONTING'sche Reagens (Ferricyankalium und Eisenchloridlösung) auf Ptomaine giebt auch mit Gelsemin eine intensive Grünfärbung. Strychnin zeigt diese Reaktion nicht, weshalb sie als Unterscheidungsmittel zwischen Gelsemin und Strychnin zu gebrauchen ist. Quebrachin giebt ebenfalls intensiv grüne Färbung, Aspidospermin keine. Gegen Chlorwasser zeigt Gelsemin eine ganz ähnliche Reaktion wie Strychnin.

Vf. setzte nun, um die Genauigkeit des Nachweises zu prüfen, zu je 100 ccm Mageninhalt 2,0, 1,0 und 0,5 g Pulv. rad. Gelsemii. Die zur Ausschüttelung vorbereiteten Flüssigkeiten werden zunächst sauer mit Petroläther ausgeschüttelt, um Fette und andere Verunreinigungen möglichst fortzuschaffen. Hierauf wird die saure Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt, wobei das Äsculin entzogen wurde, das sich in allen drei Fällen durch die blaue Fluoreszenz und die erwähnten Reaktionen sicher nachweisen liefs. Nach der Ausschüttelung mit Chloroform wurde die Lösung mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und mit Benzin ausgeschüttelt. In dem Rückstande, der nach Verdunstung des Benzins zurückblieb und eine braune schmierige Masse darstellte, liefs sich in allen drei Fällen mit völliger Sicherheit Gelsemin nachweisen. Ebenso wurde Pulv. rad. Gelsemii dem Harn zugesetzt. Vf. kommt zu folgendem Schlusse:

Bei Anwesenheit der in 1 p. c. Schwefelsäure enthaltendem Wasser löslichen Bestandteile von 0,25 g Radix Gelsemii in 100 ccm tierischen Flüssigkeiten ist Gelsemin noch sicher nachweisbar. Gelsemin wird durch die Fäulnis nicht leicht zersetzt. In sechs Wochen alten Speisebreimischungen, Blut und Harn kann Gelsemin mit Sicherheit aufgefunden werden.

Der begleitende Bestandteil des Gelsemins, das Äsculin, läfst sich in tierischen Flüssigkeiten, die längere Zeit alkalisch gewesen, nicht mehr nachweisen; bei vorhandener saurer Reaktion hat die Fäulnis keinen Einfluß auf dasselbe.

Glaubt man bei einer gerichtlichen Analyse Gelsemin nachgewiesen zu haben, so ist schon deshalb auch auf das Vorhandensein des Äsculins zu achten, weil auf die Frage, ob Gelsemin allein oder Radix Gelsemii den Tod veranlaßt hat, eingegangen werden mufs.

Zur Unterscheidung von Strychnin dienen folgende Eigenschaften des Gelsemins:

1. Die Reaktionen: 1. gegen-konz. Schwefelsäure, 2. gegen Schwefelsäuretrihydrat und Kaliumdichromat (oder Mangansuperoxyd), 3. gegen das BRONARDEL-BONTING'sche Reagens, 4. gegen Zucker und konz. Schwefelsäure.

2. Die Wirkung auf den Tierkörper. Gelsemin wirkt auf Frösche nur lähmend, Strychnin erzeugt die bekannten Krämpfe.

3. Das gleichzeitige Vorkommen von Äsculin in der Rad. Gelsemii.

Von *Quebrachin* unterscheidet sich Gelsemin:

1. durch die negative Reaktion des Quebrachins gegen Schwefelsäuretrihydrat und Kaliumdichromat.

2. durch die Reaktion des Quebrachins gegen FROEHDE's Reagens.

3. durch das Verhalten des Quebrachins gegen eisenhaltige Schwefelsäure.

4. durch den Mangel der Aspidosperma Quebracho an Äsculin.

Von *Geissospermin* ist Gelsemin zu unterscheiden:

1. durch die Darstellung.

2. durch die Reaktion gegen FROEHDE's Reagens.

3. durch den Mangel der ersteres enthaltenden Droge an Äsculin. (Inaug.-Dissert. Dorpat 1882; Pharm. C.-H. 23. 597-99. 14. Dez. 1882.)

Kleine Mitteilungen.

Neues Lichtdruckverfahren, um Metallgegenstände mit ihrem Metallglanz graphisch dargestellt zu vervielfältigen, von OTTO SIEPMANN und OSKAR PUSTET (D. P.). Die Versuche, Metallgegenstände mittels Lichtdruckes in Metallglanzfarben herzustellen, scheiterten immer daran, daß das auf dem Vordruck aufgetragene Bronzepulver sich der Annahme der Druckfarben widersetze, welche bei dem späteren Aufdrucken die Schattierungen herstellen sollten. Diese Schwierigkeit ist jetzt dadurch gelöst, daß nicht wie bisher der ganze Grund mit dem Bindemittel für die Gold- oder sonstige Metallbronze bedruckt wird, sondern nur diejenigen helleren Stellen, welche den Metallglanz am kräftigsten oder näher dem Schatten mehr und mehr abgetönt zeigen müssen, und zwar wird eben auch dieses Bindemittel so in seiner Masse modifiziert aufgedruckt, daß es, nach den dunkleren Stellen hin immer geringer werdend, bei den tieferen Schatten ganz aufhört. So können bequem die Schatten nachgedruckt werden, und deren Farbe wird von dem von Bronze mehr und mehr oder auch ganz freien Papier im richtigen Verhältnis zu der Schattentiefe aufgenommen werden.

Zu dem Zweck wird ein gewöhnliches photographisches Negativ von einem graphisch zu vervielfältigenden Metallgegenstand hergestellt, und auf dieses nicht lackierte Negativ gießt man auf einem Nivelliergestell eine Gelatinelösung, welche man, wenn sie in 2 bis 3 Tagen trocken geworden ist, mit Negativlack überzieht, um sie vor dem Einfluß feuchter Witterung zu schützen. Rings am Rand schneidet man nun den Überzug der Glasplatte bis auf das Glas durch und zieht mit der Haut den Silberniederschlag vom Glas herunter. Diese Haut mit dem Bilde benutzt man nun zur Herstellung eines Diapositives. Man legt sie in einen Kopierahmen mit der Kollodiumseite auf das Glas. In der Dunkelkammer legt man eine etwas unempfindliche Trockenplatte darauf, deckt mit einem schwarzen Tuch zu und belichtet, nachdem der Rahmen geschlossen ist, einige Sekunden in sehr schwachem Licht.

Das neu entstandene Bild auf der Platte, das wie gewöhnlich entwickelt wird, hat dann mit dem Negativ gleichgestellte Zeichnung, aber wo beim Negativ Schatten ist, ist Licht, und wo beim Negativ Licht ist, sind auf der Platte dunkle Stellen. Dieses Diapositiv muß nun so beschaffen sein, daß, wenn man das Negativ darauf legt, man nur einen gleichmäßig grauen Ton zieht. Nachdem man auf dem Diapositiv alles das abgedeckt hat, d. h. mit Tusche vollkommen undurchsichtig gemacht hat, das von dem Bild nicht mitgedruckt werden soll, also hauptsächlich den Hintergrund oder dasjenige, das keine Metallfarbe erhalten soll, präpariert man in gewöhnlicher Weise nach dem Diapositiv und nach dem Negativ je eine Lichtdruckplatte.

Wenn diese Lichtdruckplatten ausgewaschen und trocken sind, druckt man zuerst mit der von dem Diapositiv kopierten Platte. Dabei wird dieselbe mit der entsprechenden Gold- oder Metallfarbe eingewalzt, und die Abdrücke werden mit dem der Sache angemessenen Metallglanzton bronziert. Nachdem die bronzierten Abdrücke einige Tage getrocknet haben, wird die mit dem Negativ kopierte Lichtdruckplatte mit Sepia oder Schwarz so aufgedruckt, daß die Konturen genau treffen. Die jetzt fertigen Abdrücke, die man zur größeren Dauerhaftigkeit noch lackieren kann, zeigen genau in Metallglanz die Erscheinung des zuerst für den Druck photographierten Gegenstandes. (Phot. Arch. 23. 1882. 275—76.)

Künstliches Holz aus Kaolin. Je nach dem Zwecke der Porosität, welche man diesem als Baumaterial zu verwendenden künstlichen Holze geben will, mischt man 1 bis 3 Tle. Sägespäne von harzreichem Holze mit 1 Tl. geschlämmtem Kaolin. Man bereitet hieraus mit einem entsprechenden Wasserquantum eine plastische Masse schwammiger Konsistenz, welche in eisernen oder stählernen Cylindern dem starken Drucke stählerner Stempel ausgesetzt wird. So erhält man cylindrische Blöcke von 20 bis 30 cm und 1,20 bis 1,90 m Länge. Man läßt dieselben zunächst lufttrocken werden, bringt sie dann in einen Trockenofen und schließlich in einen Brennofen, wo sie bis zur Weißglühhitze gebracht werden. Die Blöcke sollen nach langsamer Abkühlung sehr widerstandsfähig werden, lassen sich vollkommen sägen, schneiden, hobeln und stemmen, nehmen auch Politur an. Ihre Dichte entspricht etwa der halben Dichte gewöhnlicher Ziegel. Ein besonderer Vorzug der Masse ist ihre Unverbrennlichkeit. (D. Ind.-Ztg. 1882. 480.)

Über die Anwendung von Baeyer's künstlichem Indigo von LAUBER und HAUSMANN. Im Bulletin de Rouen, 1881, 325 bespricht H. SCHMID die Anwendung des von A. BAEYER entdeckten künstlichen Indigos. Wegen der historischen Einleitung verweisen wir auf die Originalarbeit.

Die Orthonitrophenylpropionsäure wird in Form einer gelblichen Paste mit 25 p. c. Trocken-gehalt in den Handel gebracht. Ein schwaches Reduktionsmittel in alkalischer Lösung genügt bei einer Temperatur von 31°, um das Blau gut fixiert auf dem Gewebe entstehen zu lassen. Die ursprünglich von der Badischen Anilin- und Sodafabrik angegebene Vorschrift lautet: 40 g

Propiolsäure in Teigform werden mit 10 g fein gepulvertem Borax in 70 g Stärkeverdünnung eingerührt und kurz vor dem Druck 15 g xanthogensaures Natron zugegeben, welches sich in dem Gemenge sehr leicht löst. Nach dem Druck wird getrocknet und in der warmen trockenen Hänge verhängt; je nach der Temperatur entwickelt sich die Farbe mehr oder weniger schnell; auch genügt nach Angabe SCHMID's ein einziger Durchgang in dem MATHER und PLATT'schen Continue-Fixierungsapparat, während in der kalten Hänge 48 Stunden notwendig sind. Trotz kräftigen Waschens hängt der Ware ein höchst unangenehmer, an Merkaptan erinnernder Geruch an; um diesen wegzubringen, soll man die Stücke mit einer kochenden Lösung von 10 g krystallisierter Soda im Liter Wasser einige Zeit lang behandeln, oder sie durch kochendes Wasser ziehen. Man seift bei 30 bis 40° unter Vermeidung höherer Temperatur.

Will man zur Erreichung hellerer Töne die oben angegebene Farbe verwenden, so muß das Xanthogenat auf die Weise vermehrt werden, daß man mit einer Verdünnung versetzt, welche im Liter 100 g xanthogensaures Natron enthält; die Boraxmenge ist berechnet, um das neutrale Natriumsalz der Orthonitrophenylpropiolsäure zu bilden. An seiner Stelle kann man die äquivalente Menge Soda oder essigsäures Natron anwenden; ein Überschuß von Alkali vermindert die Löslichkeit der Alkalisalze der Orthophenylpropiolsäure. Kaustische Alkalien im geringsten Überschuß sind gefährlich und führen infolge Bildung von Isatin Verluste herbei.

Die Stärkeverdünnung kann nach Belieben durch Traganth ersetzt werden; gebrannte Stärke und Senegalgummi schwächen die Farbe, abgesehen davon, daß Borax erstere zum Koagulieren bringt. Bei einem Preise von 44 M für 1 kg Propiolsäure in Teigform von 25 p. c. Trockengehalt kostet, unter der Voraussetzung, daß der Übergang in indigblau theoretisch und ohne Verlust vor sich geht, 1 kg des letzteren auf dem Gewebe fixiert, gegenwärtig 70,40 M. Es ist jedoch anzunehmen, daß sekundäre Reaktionen (Bildung von Isatin) die Ausbeute verringern und der Preis in diesem Verhältnisse vermehrt wird. 1 l der oben angegebenen Druckfarbe, welche ein ziemlich dunkles Blau liefert, kommt auf 4 M zu stehen.

So geistreich die Wahl des xanthogensauren Natrons als Reduktionsmittel vom chemischen Standpunkt aus ist, so unglücklich ist sie in gewissen anderen Beziehungen. Das Xanthogenat gestattet die Desoxydation der Nitrophenylpropiolsäure ohne Beihülfe einer hohen Temperatur oder von Dampf, ja letzteres ist sogar schädlich. Die gewöhnlichen Reduktionsmittel, welche seine Mitwirkung nötig haben, liefern schlechte Resultate: es bildet sich Orthonitrophenylacetylen oder Isatin anstatt Indigblau.

Das xanthogensaure Natron entsteht durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf eine alkoholische Lösung von Natronhydrat; es kommt in Form eines gelblichen krystallinischen Pulvers (1,60 M für 1 kg) in den Handel, besitzt aber einen unangenehmen Geruch. Seine hauptsächlichsten Zersetzungsprodukte sind Kohlensäure, Alkohol, Schwefelwasserstoff. Die Nitrophenylpropiolsäure findet sich also der Einwirkung dieser schwachen Reduktion ausgesetzt, welche man in der Chemie so oft anwendet, indem man aromatische Nitroverbindungen in alkoholischer oder alkoholischem ammoniakalischer Lösung einem Schwefelwasserstoffstrom aussetzt. Nun hat die Chemie zwar andere Stoffe von ähnlicher Wirkung zur Verfügung, so den Sulfoharnstoff, welcher sich unter dem Einflusse von Alkali in Ammoniak, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zersetzt. Das xanthogensaure Natron ist aber allen Stoffen sowohl in bezug auf den Preis, als die schöne Reaktion vorzuziehen.

H. SCHMID hat die Wirkung des Sulfoharnstoffes an Stelle des xanthogensauren Natrons versucht und zwar in denselben Verhältnissen. Zur Hervorbringung der Reaktion braucht man jedoch eine höhere Temperatur (50°), was den Vorteil bietet, daß sich die Druckfarbe besser hält. Ein anderer großer Vorteil ist die Abwesenheit jedes schlechten Geruches. Leider steht der Anwendung des Sulfoharnstoffes sein hoher Preis entgegen; doch dürfte auch diesem Übelstande abgeholfen werden, sobald sich die Industrie seiner Herstellung bemächtigt.

Leider ist die Wirkung des xanthogensauren Natrons nur sehr unzuverlässig und verhindert daher vollkommen die Aufbewahrung der Druckfarbe. Schon nach einigen Stunden, namentlich im Sommer, bemerkt man eine Veränderung der Farbe; eine den Morgen nach ihrer Herstellung gedruckte Farbe ist um mehr als $\frac{1}{3}$ geschwächt. Man ist also gezwungen, die Farbe kurz vor dem Gebrauche und gerade soviel herzustellen, als man verdrucken will. Um diesem Übelstande abzuweichen, kann man das Gewebe mit xanthogensaurem Natron klotzen, wobei nach SCHMID's Ansicht für 1 l Bad 2—300 g notwendig sind.

Was nun das mit Hilfe der Propiolsäure erhaltene Blau anlangt, so ist es lebhafter, als das durch Färben mit natürlichem Indigo hervorgebrachte und es widersteht sogar stärker Reibungen und Seifen, als das durch Färben erhaltene Indigblau, welches sich besonders bei dunklen Tönen häufig zum Teil nur mechanisch an der Oberfläche befindet und leicht abfällt. Das neue künstliche Blau läßt sich leicht mit Anilinschwarz, Kachou, überhaupt mit allen infolge von Oxydation entstehenden Farben kombinieren. Auch mit Dampfarten ist dies der Fall; nur muß man zuerst das Blau sich vollständig entwickeln lassen und die Ware ja nicht bei Druck dämpfen. Wegen seiner reduzierenden Wirkung läßt sich das xanthogensaure Natron auch als Reserve unter Anilinschwarz anwenden. Eine Farbe, bestehend aus 60 Gummi Senegal (1 kg für 1 l), 20

Pfeifererde (800 g für 1 l), 10 xanthogensaurem Natron und 10 Wasser reserviert auch das stärkste Anilinschwarz.

Die im Schwarz enthaltene Säure setzt die Xanthogensäure in Freiheit, die sich leicht in Alkohol und Schwefelkohlenstoff umsetzt und so zwei stark reduzierende Stoffe hervorbringt. SCHMID wendete diese Reaktion an, um Indigblau unter Anilinschwarz zu reservieren. Das Blau reserviert schon wegen seiner Alkalität und Reduktionsfähigkeit das Schwarz für sich selbst; nur verliert es dadurch die Fähigkeit, sich zur ursprünglichen Nüance zu entwickeln. Drückt man über das oben angegebene Propiolblau Anilinschwarz, so erhält man an den Berührungstellen der beiden Farben ein helles Blau, während das übrige, das Schwarz nicht berührende Blau die gewöhnliche dunkle Tönung giebt. Setzt man nun zu 1 l Propiolsäureblau weitere 100 g xanthogensaures Natron, so reserviert letzteres das Schwarz vollständig. Eine Vermehrung von xanthogensaurem Natron in dem Blau beschleunigt seine Entwicklung beträchtlich und sie übt keinerlei Einfluß auf das Endresultat aus; nur vermindert sich die Haltbarkeit der Druckfarbe in demselben Verhältnisse, als man das xanthogensaure Natron darin vermehrt.

Die Eigenschaften des xanthogensauren Natrons, Kupfersalze unter Bildung von xanthogensaurem Kupfer gelb zu fällen, gestattet die Herstellung eines gemischten Grün. Fügt man nämlich zum Propiolblau einen mehr oder weniger großen Überschuß von xanthogensaurem Natron und führt nach der vollständigen Entwicklung des Blau durch Kupferlösung, so erhält man infolge der Mischung des Gelb mit dem Blau mehr oder weniger ins Blau spielendes Grün. Das mit xanthogensaurem Kupfer erzeugte Gelb widersteht Säuren und verdünnten Alkalien. Die auf die beschriebene Weise hergestellten Grün ertragen energisches Seifen; das Gelb ist sehr rein und lebhaft und in seinen hellen Tönen dem Kadmiumgelb ähnlich. (Pol. J. 245. 302; Ind.-Bl. 19. 369—70. 1882.)

Patente: J. B. M. P. CLOSSON, Paris. *Neuerungen an Verfahren zur Gewinnung von Magnesia aus kalciniertem Dolomit.* Zersetzung des Ätzdolomits durch Chlormagnesiumlösung unter Zusatz von Zucker oder Melasse. (D. P. 15342. 25. Febr. 1881; Zusatz zu D. P. 11456. 23. Okt. 1879.) — TH. H. COBLEY und W. G. GARD, Dunstable, England. *Neuerungen in der Herstellung von Tanninschwarz und dessen Anwendung zu Stiefelwichse, Buchdruckerschwarze etc.* Behandlung von Lederabfällen mit Eisensalzen in der Siedehitze, Auswaschen, Trocknen und Mahlen. (D. P. 14952. 5. Dez. 1880; Zusatzpat. zu 11185. 4. Febr. 1880.)

Inhalt: Bemmelen, J. M. van, Hydrate des Berylloxydes 36. — Berthelot, Chlorwasserstoffäther des Glykols 34; Glyköläther und die Äthylenoxyde 35; Chloralkoholat 35. — Ciamician, G. L., und M. Dennstedt, Verbb. aus der Pyrrolreihe 39. — Clève, P. T., Atomgewicht d. Yttriums 86. — Closson, J. B. M. P., Verfahren zur Gewinnung von Magnesia aus kalciniertem Dolomit 48. — Cobley, Th. H., und W. G. Gard, Herstellung von Tanninschwarz und dessen Anwendung zu Stiefelwichse, Buchdruckerschwarze etc. 48. — Cross, C. F., und E. J. Bevan, Chemie der Bastseer 42; Oxydation der Cellulose 43. — Elliot, A. H., Nitrosaccharose 42. — Grosjean, B. J., Wein- und Citronensäure 38. — Hantzsch, A., Synthese pyridinartiger Verbb. aus Acetessigäther und Aldehydammoniak 43. — Hesehus, N. A., Luftkalorimeter 34. — Janovsky, H., Direkte Substitutionsprod. des Azobenzols 43. — Jodin, V., Photochemisches Verhalten des Ferrioxalates 36. — Krajevic, K., Elastizität von Gasen 34. — Künstliches Holz aus Kaolin 46. — Lauber und Haussmann, Anwend. von Baeyer's künstl. Indigo 46. — Lecoq de Boisbaudran, Abcheidung des Galliums 36. — Louise, E., Neuer Kohlenwasserstoff 43. — Lugnin, W., Apparat zur Best. der spez. Wärmen 34; Messung der Verbrennungswärme organ. Subst. 35. — Melikoff, P., Addition der unterchlorigen Säure zu β -Crotonsäure 38. — Meyer, V., und E. J. Constam, Azaurolsäuren 37. — Raoult, F. M., Gesetz über das Erstarren der Lösungsmittel 33. — Riban, J., Bildung von Phosphoroxchlorid aus Tricalciumphosphat 35. — Schertel, A., Spez. Gewicht des Schwefelsäuremonohydrates 35. — Schwarz, E., Nachw. des Gelsemins in tierischen Flüssigkeiten 43. — Siepmann, O., und O. Pustet, Lichtdruckverfahren 46. — Sreznensky, B., Verdunstung von Flüssigkeiten 34. — Vogel, H. W., Dissoziationstheorie 34. — Wallach, O., Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide 39. — Webster, C., Vegetabilische Fasern 43. — Weller, A., Höhere Oxydationsstufe des Titans 37.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

J. W. James, Über Äthylenchlorobromid und Abkömmlinge des Äthylenchlorosulfo-cyanids. (Journ. prakt. Chem. **26**. 378–84. Nov. 1882; C.-Bl. 1882. 786.)

A. Klepl, Darstellung von Chlorkohlensäuremethyläther. Leitet man Chlorkohlenoxyd in Methylalkohol, so wird außer chlorkohlensaurem Methyl auch Kohlensäuremethyläther in beträchtlicher Menge erzeugt, welcher nur schwierig und unter großen Verlusten durch fraktionierte Destillation zu entfernen ist. Man kann die Bildung jenes lästigen Nebenproduktes fast ganz vermeiden, wenn man die Einwirkung des Gases durch Verdünnung des Alkohols mäßigt. Folgendes Verfahren, nach welchem ein Kilo chemisch reinen Chlorkohlensäuremethyläthers dargestellt wurde, hat sich bewährt. Chlorkohlenoxyd wurde nach der Methode von WILM und WISCHIN (Ann. Chem. Pharm. **147**. 150) erzeugt und das überschüssige Chlor durch erwärmtes Antimon absorbiert. Zu diesem Zwecke wurde das Gas auf den Boden einer im Wasserbade erwärmten, mit einem Gemenge von gleichen Teilen Glassplittern und sehr grob gestoßenem Antimon gefüllten Kochflasche von ca. $\frac{3}{4}$ l Inhalt geleitet. Das entstandene Antimonchlorür sammelte sich zum Teil auf dem Boden, zum Teil sublimierte es und wurde durch einen in den Hals des Kölbchens geschobenen Pfropfen von Glaswolle zurückgehalten. Ein weites, mit Kork aufgesetztes Ableitungsrohr führte das Chlorkohlenoxyd in eine mit fein gepulvertem Antimon gefüllte Röhre, in welcher sich die letzten Spuren des Antimonchlorürs absetzten. Das so gereinigte Chlorkohlenoxyd enthielt keine Spur freien Chlors und bläute Jodkaliumstärkepapiere nicht mehr. Der Absorptionsapparat konnte mehrere Tage benutzt werden, ohne an Wirksamkeit zu verlieren. Nahm diese ab, so wurde das Antimon durch Auswaschen mit konzentrierter Salzsäure vom Antimonchlorür befreit und scharf getrocknet, um von neuem benutzt zu werden. Das auf diese Weise gereinigte Chlorkohlenoxyd wurde nun in wenige Kubikzentimeter ziemlich reinen, durch Eiswasser gekühlten Chlorkohlensäuremethyläthers geleitet, und diesem nach und nach kleine Mengen, immer nur ein Drittel der schon vorhandenen Flüssigkeit, Methylalkohol zugefügt. Der Zusatz einer neuen Portion darf erst dann erfolgen, wenn Chlorkohlenoxyd nicht merklich mehr absorbiert wird. Es ist zweckmäßig, nur kleine Mengen Methylalkohol, höchstens im ganzen 150 ccm zu verarbeiten, dann aber die Operation mit einer kleinen Quantität fertigen Chlorkohlensäuremethyläthers von vorn zu beginnen.

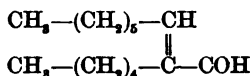
So wurden beispielsweise 8 ccm Chlorkohlensäuremethyläther im Chlorkohlenoxydstrome mehrere Male, erst mit je 2, dann 3, 5, 10, 20 ccm Methylalkohol versetzt, in Summa mit 112 ccm. Sofort nach Beendigung der Operation wurde das Produkt mit Eiswasser mehrere Male ausgeschüttelt, der Äther über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Die ganze Quantität von 80 g ging von 70–72° über, während ein früher durch direktes Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Methylalkohol dargestelltes, sowie ein aus der Fabrik bezogenes Präparat von 70–90° destillierten. Nach wenigen Destillationen im LINNEMANN'schen Apparat war das zuletzt dargestellte Produkt chemisch rein und siedete unter 750 mm Atmosphärendruck bei 71–71,5°.

Der *Chlorkohlensäureäthyläther* ist leichter rein darzustellen; auch hier lieferte das beschriebene Verfahren ein besonders reines Produkt. (Journ. prakt. Chem. **26**. 447—48. Dez. 1882. Leipzig, KOLBE's Lab.)

W. H. Perkin, Über die *Kondensationsprodukte des Önanthols*. Der Vf. beschreibt in dieser Arbeit zuerst die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Önanthol. Bei Anwendung von verdünnter Kalilösung wurden zwei Säuren (Heptylsäure und eine Säure $C_{14}H_{28}O_2$ bei 270—290° siedend) in Verbindung mit Kali erhalten. Aus dem öligen Kondensationsprodukte wurden zwei Körper isoliert, von denen der eine ein Aldehyd, $C_{14}H_{28}O$ (farbloses, bei 277—279° siedendes Öl), und der andere wahrscheinlich ein Aldehyd von der Zusammensetzung $C_{28}H_{56}O$ (dickes, hellgelbes, unangenehm riechendes, bei 330—340° siedendes Öl) ist. Im zweiten Teile seiner Arbeit berichtet der Vf. über die Einwirkung von Zinkchlorid auf Önanthol. Die Einwirkung ist heftig. Das Önanthol wurde mit Wasser geschüttelt und eine sehr geringe Menge Zinnchlorid angewendet. Das Hauptprodukt ist wieder der Körper $C_{14}H_{28}O$, welcher bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid Wasser abgibt:



Wird die hierbei entstehende Verbindung $C_{28}H_{56}O$ mit Kali geschmolzen, so entstehen *Heptylsäure* und *Hexylsäure*. Durch naszierenden Wasserstoff geht der Körper $C_{14}H_{28}O$ in einen Alkohol $C_{14}H_{28}O$ vom Siedepunkte 280—283° über. Dieser ist ein nicht gesättigter Körper, und durch weitere Einwirkung von naszierendem Wasserstoffe verwandelt er sich in einen anderen Alkohol, $C_{14}H_{26}O$, welcher bei 270—275° siedet. Der Vf. studierte hierauf die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf den Körper $C_{14}H_{28}O$; Heptylsäure und Hexylsäure waren hierbei die Hauptprodukte. Geringe Mengen einer anderen Säure von höherem Siedepunkte wurden ebenfalls gebildet; wahrscheinlich von der Zusammensetzung $C_{14}H_{28}O_2$. Alkoholisches Kali wirkt auf $C_{14}H_{28}O$ unter Bildung von Heptylsäure und einer bei 275—280° siedenden Säure, $C_{14}H_{26}O_2$, ein. Durch allgemeine Erörterungen kommt der Vf. zu dem Schlusse, daß der Körper $C_{14}H_{28}O$ die Formel:



hat, also Hexylpentylakrylaldehyd ist. (Chem. N. **46**. 273—74. 15. [7.] Dez. 1882. London, Chem. Soc.; Ber. Chem. Ges. **15**. 2802—11. 11. Dez. [20.] Nov. 1882.)

W. H. Perkin, Über die *Kondensationsprodukte des Isobutylaldehyds*. Die Arbeit von FOSSEK über den Isobutylaldehyd (82. 628) veranlaßt den Vf. zu folgenden Beobachtungen, obgleich dieselben zur Zeit noch unvollständig sind. Alkoholisches Kali scheint auf den Aldehyd ganz anders einzuwirken, als wässriges. 50 g Isobutylaldehyd wurden mit 100 ccm absolutem Alkohol verdünnt und 40 ccm einer zehnpromzentigen alkoholischen Kalilösung zugesetzt, wobei man dafür sorgte, daß die Temperatur nie höher als 30° stieg. Nach zwölfstündigem Stehen wurde die Mischung einige Minuten lang auf 50° erwärmt und abkühlen gelassen. Die Kalilösung enthielt Isobuttersäure und eine *neue Säure*, $C_{12}H_{22}O_2$, bei 245—255° siedend, ohne Zersetzung destillierend und bei —10° noch nicht erstarrend. FOSSEK erhielt mit wässrigem Kali eine bei 75° schmelzende Säure, $C_8H_{16}O_2$. Das ölige Produkt von der obigen Reaktion gab nach dem Fraktionieren ein zwischen 154—157° siedendes Destillat von der Formel $C_{12}H_{22}O_2$. Hierbei blieb ein reichlicher Rückstand von höherem Siedepunkte in der Retorte. FOSSEK erhielt einen Körper von der Formel $C_8H_{14}O$. Bei der Einwirkung von naszierendem Wasserstoffe auf den Aldehyd $C_{12}H_{22}O$ entsteht ein Alkohol, $C_{12}H_{24}O_2$, siedend bei 170 bis 175°. Er ist ein farbloses Öl, welches bei —10° noch nicht fest wird, und hat dieselbe Formel wie das Äthylpropylpinakon, aber einen anderen Siedepunkt. Dieser Alkohol wurde mit Essigsäureanhydrid behandelt und gab ein Diacetat, $C_{16}H_{30}O_4$. Eine Dampfdichtebestimmung gab Zahlen, die etwa nur halb so groß waren, als die Theorie verlangt. Die höheren Kondensationsprodukte des Isobutylaldehyds, welche man erhielt, indem man doppelt soviel Kali anwendete, als zuerst und die Mischung 10 Minuten lang bis nahe zu ihrem Siedepunkte erhitzte, bestanden aus öligen Produkten, die geringe Mengen der Körper $C_{12}H_{22}O_2$ und $C_{16}H_{30}O_2$ enthielten, außerdem als Hauptprodukt aber noch einen bei 223 bis 225° destillierenden Körper von der Zusammensetzung $C_{24}H_{48}O_4$; dieser ist wahrscheinlich ein Aldehyd; auch hier war die beobachtete Dampfdichte nur halb so groß, als die berechnete, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entstand ein Mono- und ein Diacetat. Nachdem dieser Körper, $C_{24}H_{48}O_4$, abdestilliert war, wurde ein bei 250 bis 255° siedender Körper von der Formel $C_{24}H_{48}O_4$ erhalten, und endlich durch Destillation unter 100 mm bei 227—229° noch ein Körper von der Formel $C_{28}H_{56}O_2$. (Chem. N. **46**. 274. 15. [7.] Dez. 1882. London, Chem. Soc.)

Ernst v. Meyer, Über *Kyanäthrin* und daraus hervorgehende neue Basen. In dieser Abhandlung macht der Vf. mehrere Mitteilungen zur Kenntnis des Kyanconiins, $C_5H_4N_2$ (80. 676), ferner über das chemische Verhalten des Kyanäthins und der Oxybase, $C_5H_4N_2O$ (79. 523). Er beschreibt das Methylkyanäthrin und Äthylkyanäthrin, und das Oxykyanconiin, ferner die durch Einwirkung von Jodalkylen und von Äthylenbromid auf die Oxybase entstehenden Verbindungen: die methylierte Oxybase, die äthylierte Oxybase und das Äthylenderivat derselben. Durch Einwirkung von Brom auf das Kyanäthrin erhielt man neben Propionsäure und Ammoniak das Monobromkyanäthrin und daraus das bromwasserstoffsaure Salz desselben. Daneben wurde eine Säure und ein bromreiches Öl, welches ein Gemenge verschiedener Körper war, von denen keiner für sich rein dargestellt werden konnte, nur aus dem Produkte der Einwirkung von Ammoniak auf jenes läßt sich ein Rückschluß auf die Gemengteile machen. Das Öl zersetzt sich beim Destillieren für sich oder mit Wasserdampf vollständig. In Kalilauge löst es sich unter Erwärmen; die gelbe Lösung enthält außer Bromkalium das Salz einer Fettsäure, wahrscheinlich *Propionsäure*, das der Isoadipinsäure (s. u.), sowie einer stickstoffhaltigen Säure; beim Erwärmen der alkalischen Lösung entwickelt sich Ammoniak. Vermischt man das Öl mit dem doppelten Volum konzentrierten wässerigen Ammoniaks, so erfolgt lebhaftere Reaktion; nach längerem Stehen sind schöne Krystalle abgeschieden, welche, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und einmal aus heißem Wasser umkrystallisiert, sich als das *Amid einer Butylendicarbonsäure*, $C_4H_7\begin{smallmatrix} CONH_2 \\ CONH_2 \end{smallmatrix}$, erwiesen. Ob man aus dieser Entstehungsweise des Amids schließen darf, daß in jenem Öle das Bromid derselben Säure enthalten ist, bleibt vorerst dahingestellt. Aus 30 g Kyanäthrin gewinnt man ca. 2–3 g Amid. Das Amid krystallisiert aus kochendem Wasser in feinen, meist pyramidal zugespitzten Prismen, welche selbst bei 260° noch nicht schmelzen. In kaltem Wasser und Alkohol, sowie in Äther ist es sehr wenig löslich. Seine Zusammensetzung ergab sich aus der Analyse C_4H_8NO .

Die dem Amid korrespondierende *Butylendicarbonsäure* (*Isoadipinsäure*), $C_4H_7\begin{smallmatrix} COOH \\ COOH \end{smallmatrix}$ gewinnt man leicht durch Zersetzung desselben mit kochender, mäßig verdünnter Schwefelsäure (oder Salzsäure). Nach dem Erkalten der Lösung ist ein Teil der Säure in deutlichen Krystallen abgeschieden, welche abgesaugt und aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert werden. Der stark schwefelsauren Lösung entzieht man durch Äther den Rest der Butylendicarbonsäure. Diese, der Adipinsäure isomere Verbindung krystallisiert aus Wasser, worin sie ziemlich schwer löslich ist (1 Tl. in 97 Tln. Wasser von 22°), in aneinander gereihten Prismen, welche, aus konzentrierter heißer Lösung abgeschieden, kugelige Aggregate bilden; sie schmelzen gegen 192° und sublimieren schon oberhalb 100° in dünnen, meist zu Büscheln vereinten Prismen, unter gleichzeitiger Entwicklung eines scharfen charakteristischen Geruches. Beim Schmelzen geht die Säure teilweise in ihr Anhydrid über. Die geschmolzene Substanz beginnt schon gegen 151° sich zu verflüssigen; die letzten Partien derselben schmelzen erst gegen 190°. Alkohol und Äther lösen die Säure leicht. Ihre Zusammensetzung ist durch die Analysen festgestellt. Die analytischen Resultate schließen die Möglichkeit nicht aus, daß die Verbindung eine dreibasische Säure mit 9 Atomen Kohlenstoff sei: $C_5H_{14}O_6 = C_5H_{11}(COOH)_3$, deren Entstehung aus dem Kyanäthrin wohl denkbar ist.

Die Zusammensetzung des sauren Ammonsalzes der neuen Säure: $C_4H_7\begin{smallmatrix} (COONH_4) \\ COOH \end{smallmatrix}$ liefert indes den Beweis, daß letztere Annahme nicht haltbar, und daß die Verbindung wirklich eine Butylendicarbonsäure ist. Dieses Salz bildet sich durch Eindampfen der ammoniakalischen Säurelösung; es scheidet sich in schief rhombischen Prismen oder aneinander gereihten Blättchen aus, reagiert sauer. Auf 130–140° erhitzt, giebt es langsam Ammoniak aus.

Die Isoadipinsäure wird durch schmelzendes Kali leicht zersetzt: unter reichlicher Entwicklung von Wasserstoff bildet sich vorwiegend kohlen-saures, in sehr geringen Mengen vermutlich propion- und essigsaures Kali. Sie ist höchst wahrscheinlich *Dimethylbernsteinsäure* von der Zusammensetzung $\begin{smallmatrix} CH(CH_3)COOH \\ CH(CH_3)COOH \end{smallmatrix}$, also β -Butylendicarbonsäure. Diese Verbindung ist vor kurzem von OTTO und BECKURTS aus der α -Dichlorpropionsäure, resp. Pyrocinchonsäure, dargestellt. (Journ. prakt. Chem. 26. 337–66. Ende Nov. [Okt.] 1882. Leipzig, KOLBE's Labor.)

Wilh. Ostwald, Über die *Einwirkung von Säuren auf Amide, speziell auf Acetamide*. Es bildet sich, wie bekannt, bei dieser Einwirkung Ammoniak-salz; die Geschwindigkeit der Umwandlung ist von der Natur der Säure abhängig und steht in einer sehr einfachen Beziehung zu der Größe, welche der Vf. die relative Affinität genannt hat; sie

ist nahezu proportional dem Quadrate derselben. Die analytische Methode zur Bestimmung des Ammoniaksalzes neben unzersetztem Amid besteht in der Behandlung mit unterbromigsaurem Natron im Azotometer, durch welche das Amid keine Veränderung erleidet, während der Stickstoff des Ammoniaks momentan entwickelt wird. Vf. ist auf diesem Wege zu einer Messung von Affinitätsgrößen durch die entsprechenden Geschwindigkeiten gelangt, während die bisher benutzten Methoden chemisches Gleichgewicht, d. h. die Geschwindigkeit Null voraussetzen. An die bisher fast ausschließlich gepflegte chemische Statik schlossen sich hier in konsequenter Entwicklung die Anfänge einer chemischen Dynamik an.

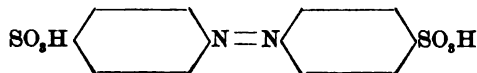
Die ausführliche Mitteilung seiner Versuchsergebnisse hofft Vf. in kurzer Frist machen zu können. (Journ. prakt. Chem. **26**. 384. Ende Nov. [Okt.] 1882. Riga.)

F. Salomon, *Zur Kenntnis der Elementarzusammensetzung der Reisstärke und der quantitativen Bestimmung derselben*. Die vorliegende Arbeit liefert den Beweis, daß man nicht berechtigt ist, die mit Hilfe der SACHSSE'schen Verzuckerungsmethode, kombiniert mit ALLIEN's Reduktionsverfahren, gewonnenen analytischen Daten auf alle Stärkearten ohne weiteres auszudehnen; es scheint vielmehr die Kontrolle durch die Feststellung des spezifischen Gewichtes der entstandenen Produkte unerlässlich. Die Konstitution der Reisstärke, sowie ihre Elementarzusammensetzung ist höchst wahrscheinlich mit derjenigen der Kartoffelstärke identisch. Die niedrigen Zahlen, welche Vf. bei den Verzuckerungsversuchen erhielt, werden sich, wie er glaubt, auf eine Veränderung der Reisstärke bei ihrer technischen Gewinnung zurückführen lassen. Die Trennung dieser Stärke von den Zellmembranen erfolgt bekanntlich mit Hilfe verdünnter Laugen, und es ist wahrscheinlich, daß bei diesem Vorgange ein wenn auch geringer Prozentsatz der Stärke derartig verändert wird, daß eine vollständige Umwandlung in Zucker nicht mehr erzielt werden kann, wohl aber die sämtlichen Stoffe noch durch Kochen mit verdünnter Säure in Lösung gebracht werden und somit durch das spezifische Gewicht zu ermitteln sind. Immerhin würde es von Wert sein, durch weitere Versuche die Richtigkeit dieser Ansicht an Reisstärken verschiedener Abstammung zu prüfen. (Journ. prakt. Chem. **26**. 324—33. Okt. 1882. Braunschweig.)

Paul Hepp, *Über Additionsprodukte von Nitroderivaten mit Kohlenwasserstoffen*. Vf. hat folgende dargestellt: Trinitrobenzolbenzol, Trinitrobenzolnaphthalin, α -Trinitrotoluolnaphthalin, β -Trinitrotoluolnaphthalin, γ -Trinitrotoluolnaphthalin, m-Dinitrobenzolnaphthalin, p-Dinitrobenzolnaphthalin und Dinitrotoluolnaphthalin. (LIEB. Ann. **215**. 375—80. Mitte Nov. [21. Okt.] 1882. Straßburg.)

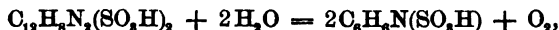
Paul Hepp, *Trinitroderivate des Benzols und Toluols*. (LIEB. Ann. **215**. 344—75. Mitte Nov. [21. Okt.] 1882. Straßburg.)

P. Rodatz, *Über die Struktur einiger Azobenzoldisulfosäuren*. Die zur Darstellung dieser Säuren angewandten Methoden sind: 1. Reduktion der Nitrosäuren mit Natriumamalgam oder Zinkstaub und Natronlauge; 2. Oxydation der Amidosäuren mit übermangansaurem Kalium; 3. Auflösen des Azobenzols in rauchender Schwefelsäure. Die beiden ersten lassen die Struktur der entstandenen Azosäuren mit Sicherheit erkennen, wenn die der angewandten Nitro- oder Amidosäure bekannt war, die dritte giebt dagegen über die Struktur der Azosäure keinen Aufschluß. Beim Erwärmen des Azobenzols mit rauchender Schwefelsäure entstehen zwei Azobenzoldisulfosäuren, als α - und β -Säure unterschieden, von welchen die α -Säure offenbar die Struktur:



besitzt, weil sie auch bei Oxydation der Sulfanilsäure mit Chamäleonlösung erhalten wird. Bestätigt wird dieses durch das Verhalten der Säure gegen Salzsäure bei 150°, welche eine Zerlegung der Azobenzoldisulfosäuren unter Bildung von Amidosäuren bewirkt.

Das Kaliumsalz der α -Azobenzoldisulfosäure oder das (bei 222° schmelzende) Chlorür werden mit Salzsäure mittlerer Konzentration mehrere Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf etwa 150° erhitzt. Der Inhalt der Röhren färbt sich dunkel, erstarrt nach dem Erkalten durch Abscheidung braun gefärbter Krystalle und beim Öffnen des Rohres entweicht Kohlensäure, die an dem in Kalkwasser erzeugten Niederschlage erkannt wurde. Die Krystalle sind leicht durch Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle zu reinigen und bestehen aus *Paramidobenzoldisulfosäure* (Sulfanilsäure). Für die Zersetzung der Azobenzoldisulfosäure mit Salzsäure kann man die Gleichung aufstellen:

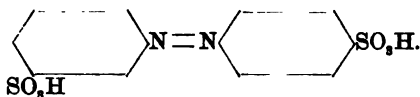


der Sauerstoff wirkt oxydierend, daher die Bildung der braun gefärbten Zersetzungsprodukte und der Kohlensäure.

Das Chlorür der β -Azobenzoldisulfosäure, welches, aus Benzol umkrystallisiert, bei 120° schmolz, wurde auf gleiche Weise $1\frac{1}{2}$ Stunden mit Salzsäure erhitzt. Auch hier zeigte sich beim Öffnen des Rohres Druck, und der braun gefärbte Inhalt lieferte nach der Konzentration auf dem Wasserbade braun gefärbte Krystalle, die mit Tierkohle entfärbt und durch mehrfaches Umkrystallisieren in Paramido- und Metamidobenzolsulfosäure zerlegt wurden. Drei quantitativ ausgeführte Versuche lieferten von beiden Seiten sehr annähernd die gleichen Mengen.

Die schwerer lösliche Säure war die Parasäure, mit der die oben erwähnten Versuche mit gleichen Resultaten ausgeführt wurden. Die leichter lösliche Säure schied sich aus heisser wässriger Lösung beim Erkalten in weissen weichen Nadeln ab, welche Krystallwasser enthielten und leicht an der Luft verwitterten; ihre Lösung färbte sich beim Abdampfen rot. Beim Vermischen der Lösung mit nicht zu viel Brom schied sich die schwer lösliche Dibromamidobenzolsulfosäure, $C_6H_4Br_2N(SO_3H)$, ab. Auf Zusatz von überschüssigem Brom entstand ein Niederschlag von Bromanil.

Nach diesen Ergebnissen mufs also die neben Sulfanilsäure sich bildende Säure die Metamidobenzolsulfosäure sein, und die Struktur der Azobenzoldisulfosäure ist mithin:



Dieselbe Säure entsteht bei Oxydation eines Gemenges gleicher Teile des meta- und para-midobenzolsulfosauren Kaliums. Eine kalte wässrige Lösung, die 40 g von jedem der Salze enthielt, wurde allmählich mit einer kalten Lösung von 200 g übermangansaurem Kalium vermischt. Anfangs trat sofort Entfärbung unter Abscheidung von Mangansuperoxyd ein, später mufste gelinde erwärmt werden. Das durch Abdampfen konzentrierte Filtrat setzte zuerst Krystalle des Kaliumsalzes der Parazobenzoldisulfosäure ab (Schmelzp. des Chlorürs 222°). Die Mutterlauge, mit verdünntem Weingeiste ausgekocht, welcher verschiedene Zersetzungsprodukte, namentlich schwefelsaures Kalium ungelöst liefs, gab beim Erkalten das Kaliumsalz der Metazobenzoldisulfosäure (Schmelzp. des Chlorürs 162° , des Amids 290°). Aus der letzten Mutterlauge fällte nach der Konzentration absoluter Alkohol das parametazobenzoldisulfosaure Kalium (Kaliumsalz der β -Azobenzoldisulfosäure), aus dem ein bei 120° schmelzendes Chlorür und bei 250° schmelzendes Amid dargestellt wurde. Die Trennung der drei Kaliumsalze wurde so gut wie möglich quantitativ ausgeführt und dabei in reinem Zustande aus den 80 g des Gemenges der Kaliumsalze der beiden Amidosäuren gewonnen:

Parazobenzoldisulfosaures Kalium	4,9 g
Metazobenzoldisulfosaures Kalium	4,7 „
Parametazobenzoldisulfosaures Kalium	9,8 „

Nach diesem Verfahren, indem man also Gemenge der Orthoamidobenzolsulfosäure mit der Paramidosäure und der Metamididosäure oxydiert, lassen sich gewifs ähnlich konstituierte Azosäuren darstellen, Vf. konnte jedoch wegen Mangels an Orthosäure den Versuch nicht ausführen. Auch mufste Vf. es unterlassen, zu versuchen, ob nicht Gemenge der drei korrespondierenden Nitrosulfobenzolsäuren mit Zinkstaub und Natronlauge gekocht, dieselben Azosäuren liefern würden, weil es ihm an Zeit fehlte, reine Ortho- und Paranitrosulfobenzolsäure in gröfserer Menge darzustellen. (LIEB. Ann. 215. 213—17. Ende Okt. [2. Aug.] 1882. Greifswald.)

P. Rodatz, Über einige gebromte Azobenzoldisulfosäuren.

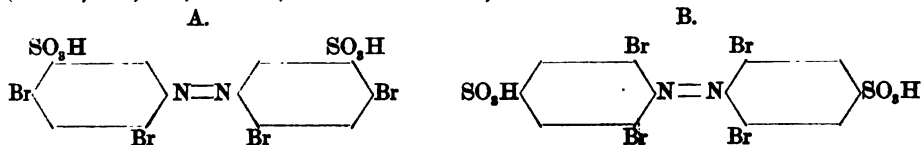
Tetrabromazobenzoldisulfosäure, $C_6H_2Br_4N_2(SO_3H)_2 \cdot 1,5 H_2O$, [s. Schema]

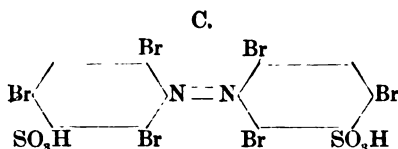
Tetrabromazobenzoldisulfosäure, $C_6H_2Br_4N_2(SO_3H)_2 \cdot 2 H_2O$, [s. Schema]

das K-, Ba-, Ca-, Pb-Salz, das Chlorid und Amid).

Hexabromazobenzoldisulfosäure, $C_6H_2Br_6N_2(SO_3H)_2 \cdot x H_2O$, [s. Schema]

(das K-, Ba-, Ca-, Pb-Salz, Chlorid und Amid).





(LIEB. Ann. **215**. 217--27. Ende Okt. [30. Juli.] 1882. Greifswald.)

H. Wilsing, Über die *Sulfosäuren des Oxyazobenzols*. Diese Säuren wurden durch Erwärmen des Azoxybenzols mit rauchender Schwefelsäure gewonnen. Es sind:

Oxyazobenzolmonosulfosäure, $C_6H_4(SO_3H)N=NOC_6H_4$

(das K-, Ba-, Ag-Salz, Chlorid und Amid).

Oxyazobenzoldisulfosäure, $C_{12}H_8N_2(OH)(SO_3H)_2$

(das K-, Ba-, Ag-Salz).

Oxyazobenzoltrisulfosäure, $C_6H_4(OH)(SO_3H)_2N=N(SO_3H)C_6H_4$

(ihr K-, Ba-, Pb-, Ag-Salz, Chlorid und Amid).

p-Amidophenoldisulfosäure, $C_6H_4NH_2(OH)(SO_3H)_2$ ($OH:NH_2=1:4$)

(ihr K-, Am-, Pb-Salz).

Oxyazobenzoltetrasulfosäure, $C_{12}H_8N_2(OH)(SO_3H)_4$

(ihr K-, Ba- und Pb-Salz).

(LIEB. Ann. **215**. 228--42. Ende Okt. [30. Juli.] 1882. Greifswald.)

Robert Henriques, Über *neue Nitroverbindungen des Phenols*. (LIEB. Ann. **215**. 321--44. Mitte Nov. [21. Okt.] 1882. Straßburg.)

Edmund Knecht, *Beiträge zur Kenntnis der Fluoresceinreaktion*. Die in dieser Abhandlung beschriebenen Körper sind folgende:

Nitrokresol, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)^2(OH)^1$

Dinitrokresol, $C_6H_3(NO_2)_2.CH_3.OH$

Nitrokresolmethyläther, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)^2(OCH_3)^1$

Amidokresolmethyläther, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)^2(OCH_3)^1$

Dibromnitrokresol, $C_6H_3(CH_3)Br_2(NO_2)OH$

Dibromnitrokresolkalium, $C_6H_3(CH_3)Br_2(NO_2)OK + H_2O$

Dibromnitrokresolnatrium, $C_6H_3(CH_3)Br_2(NO_2)ONa + 2\frac{1}{2}H_2O$

Salzsaures Amidokresol, $C_6H_3(CH_3)(NH_2HCl)^2(OH)^1$

Kresorcin (Oxykresol), $C_6H_3(CH_3)(OH)^2(OH)^1$

Phtalein des Kresorcins, $C_{10}H_6O_5$

Nitromesitol, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)^2(CH_3)(CH_3)(OH)^0$

Salzsaures Amidomesitol, $C_6H_3(CH_3)(NH_2HCl)^2(CH_3)(CH_3)(OH)^0$

Mesorcin, $C_6H_3(CH_3)(OH)^2(CH_3)(CH_3)(OH)^0$

Diacetylmesorcin, $C_6H_3(CH_3)(C_2H_3O_2)_2$

(Inaug.-Diss. Zürich 1882; LIEB. Ann. **215**. 83--103. Zürich, V. MEYER's Lab.)

R. Nietzki, *Beiträge zur Kenntnis der Chinone und Hydrochinone*. In dieser Abhandlung giebt der Vf. einen ausführlicheren Bericht über Versuche, deren Resultate er bereits in früheren Abhandlungen (seit dem Jahre 1878) zu verschiedenen Zeiten mitgeteilt hat (78. 50. 70. 132. 324. 564. 632. 678; 79. 213. 772). Darstellung von Chinon und Hydrochinon. Verbindungen der Chinone mit Phenolen und phenolartigen Körpern. Nitroderivate von Chinon und Hydrochinon. Nitranilsäure. Dinitrohydrochinon. Nitroderivate des Diäthylhydrochinons. Mononitrodiäthylhydrochinon. Dinitrodiäthylhydrochinon. Trinitrodiäthylhydrochinon. Toluchinon. Hydrotoluchinon. Methyläther des Hydrotoluchinons und deren Kondensationsprodukte. Xylochinon. Hydroxylochinon. (LIEB. Ann. **215**. 125--72. Ende Okt. [12. Juni.] 1882.)

B. H. C. Neville und **A. Winther**, Über *Orcin und andere Dioxytoluole*. (Journ. Chem. Soc. **41**. 415--26. Dez. 1882; C.-Bl. 1882. 796.)

A. Weddige, Über *Nitrophenyläther der dreibasischen Ameisensäure*. Im Anschluß an seine Arbeit über Bromäthylennitrophenyläther $C_6H_4\begin{Bmatrix} Br \\ | \\ OC_2H_4NO_2 \end{Bmatrix}$ (81, 725) hat Vf. zur Darstellung analoger Verbindungen die Einwirkung der Alkalisalze von o- und p-Nitrophenol auf Chloroform und einige andere Chloride untersucht. Nach den bis jetzt beim Chloroform gemachten Beobachtungen entsteht aus demselben kein chlorhaltiges Produkt, sondern es wird unter Substitution sämtlicher Chloratome ein Nitroderivat des dreibasischen Ameisensäurephenyläthers gebildet. Eine von TIEMANN in den Ber. Chem. Ges.

15, 2685 veröffentlichte Notiz veranlaßt ihn schon jetzt, die über diese Nitrophenyläther gemachten Beobachtungen mitzuteilen.

o-Nitrophenyläther: $\text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$. Zur Darstellung desselben werden 2 Mol. Chloroform und 3 Mol. Nitrophenolkalium mit der 4—6fachen Menge Alkohols zehn Stunden im geschlossenen Rohr auf 140—150° erhitzt. Das tief dunkelbraune Produkt, welches eine große Menge freies Nitrophenol enthält, wird durch Erhitzen vom Alkohol und unzersetztem Chloroform befreit, darauf mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron gekocht und das ungelöst Bleibende abfiltriert. Dasselbe ist ein dunkelbraunes Pulver, welches nach dem Trocknen, durch mehrfaches Umkrystallisieren aus heißem Alkohol in farblosen Krystallen erhalten wird. Die Ausbeute ist gering. Die Analyse des so gereinigten Körpers gab Zahlen, welche der obigen Formel entsprechen. Der Äther krystallisiert aus heißem Alkohol, in welchem er schwer löslich ist, in feinen, farblosen ziemlich langen Nadeln, welche sich beim Trocknen zu einer filzartigen Masse vereinigen. Aus heißem Benzol wird er in kleinen Krystallwarzen abgeschieden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 182°. Wässerige Kali- oder Natronlauge verändern ihn auch beim Kochen nicht. Durch Destillation wird er zersetzt.

p-Nitrophenyläther: Derselbe wurde aus Chloroform und Paranitrophenolnatrium auf demselben Wege, wie die Orthoverbindung dargestellt. Das Rohprodukt ist ebenfalls dunkelbraun gefärbt. Der Äther wird wegen seiner Schwerlöslichkeit auch in siedendem Alkohol, am besten aus heißem Benzol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Er krystallisiert ebenfalls in farblosen, etwas dickeren Nadeln, welche genau bei 232° schmelzen. Gegen Alkalien verhält er sich wie die Orthoverbindung, ebenso beim Erhitzen. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure gehen beide Verbindungen in krystallinische Basen über, welche voraussichtlich die Zusammensetzung: $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \end{smallmatrix}_2$ haben. Es ist jedenfalls nicht ohne Interesse, zu untersuchen, ob dieselben ähnlich dem Triamidotriphenylmethan $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ (\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3 \end{smallmatrix}$ unter dem Einfluß von Oxydationsmitteln in Farbstoffe übergeführt werden, und gedenkt Vf. demnächst seine Versuche darüber mitzuteilen. (Journ. pr. Chem. 26, 444—46. 12. [2.] Dez. 1882. Leipzig, KOLBE's Labor.)

Ad. Claus, *Zur Kenntnis des Amarins*. (Ber. Chem. Ges. 15, 2326—36, 23. [10.] Okt. 1882. Freiburg i. Br.)

Francis R. Japp, *Konstitution des Lophins, Amarins und des Glyoxalins*. (Ber. Chem. Ges. 15, 2410—21. 13. Nov. [10. Aug.] 1882. London.)

F. R. Japp, *Über die Konstitution des Lophins*. RADZISZEWSKI hat vor kurzem (82, 677) eine neue Synthese dieser Substanz durch gegenseitige Einwirkung von Benzyl, Benzaldehyd und Ammoniak veröffentlicht und kommt dadurch zu dem Schluß, daß das Lophin die Konstitution:



hat. Derselbe verwirft auch die vom Vf. vorgeschlagene Formel, nach welcher das Lophin zu der von Hübner beschriebenen Klasse der Anhydrobasen gehört. Diese letztere Formel war von dem Vf. hauptsächlich auf gewisse Analogien gestützt, welche aus dem Verhalten des Phenanthrenchinons zu Aldehyden und Ammoniak resultieren; in der vorliegenden Arbeit zeigt er, daß diese Analogien wohl begründet sind, und daß die von ihm angenommene Formel die bekannten Reaktionen des Lophins weit besser erklärt, als die von RADZISZEWSKI aufgestellte. Am Schluß seiner Arbeit beschreibt er noch einen Versuch, welcher sehr zu gunsten der Anhydrobasenformel spricht. Wenn es möglich ist, das Lophin durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphen Phosphor zu spalten, so müßte nach RADZISZEWSKI's Formel Benzaldehyd entstehen, welcher dann zu Toluol reduziert werden würde; die Anhydrobasenformel aber verlangt die Entstehung von Benzoesäure. Es wurde Lophin in dieser Weise auf 300° erhitzt und gab in der That Benzoesäure. Diese Temperatur, obgleich sehr hoch, liegt dennoch 100° unter dem Grade, bei dem das Lophin ohne Zersetzung siedet. (Chem. N. 46. 241. 24. [16.] Nov. 1882. London. Chem. Soc.)

H. E. Armstrong, *Konstitution des Lophins*. Indem der Vf. in eine Kritik der vorstehenden Arbeit von JAPP eintritt, erklärt er, daß die Formel von RADZISZEWSKI

und besonders die von ihm (Vf.) gegebene Modifikation derselben

$$\begin{array}{c} \text{Ph} - \text{C} - \text{N} \\ | \quad \quad \quad \diagup \\ \text{Ph} - \text{C} - \text{N} \end{array} > \text{CHPh}$$

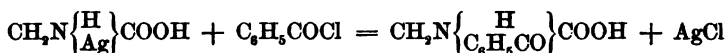
ausreicht, um eine Reaktion des Lophins zu erklären. In betreff des Argumentes der Analogie wendet er ein, daß die durch Einwirkung von Aldehyden auf Phenanthrenchinon erhaltenen Körper dem Lophin nicht analog sind, und macht weiter geltend, daß in den

meisten Fällen, in welchen Aldehyde mit anderen Körpern in Reaktion treten, das Radikal CHR des Aldehyds intakt bleibt, weshalb das Argument der Analogie dazu führen muß, daß die symmetrische Formel der von JAPP angenommenen unsymmetrischen vorzuziehen wäre. Die Bildung von Benzamid und Dibenzamid bei der Oxydation des Lophins ist nicht schwer zu erklären, und die Bildung der Benzoesäure beim Erhitzen des Lophins mit Jodwasserstoff- und Chlorwasserstoffsäure ist wahrscheinlich die Folge einer einfachen hydrolytischen Aktion.

JAPP erhebt hierauf wieder seine Einwände gegen diese Kritik von ARMSTRONG und hält seine Überzeugung, daß die von ihm vorgeschlagene Formel besser zur Erklärung der bekannten Zersetzungen dient, aufrecht. (Chem. N. 46. 274—75. 15. [7.] Dez. 1882. London. Chem. Soc.)

Theodor Curtius, Über einige neue, der Hippursäure analogkonstituierte, synthetisch dargestellte Amidosäuren. Während man jetzt fast allgemein die Hippursäure als Benzoyl-amidoessigsäure auffaßt — weil sie synthetisch als Produkt der Einwirkung, einerseits eines amidoessigsäuren Salzes auf Chlorbenzoyl und andererseits der Monochloressigsäure auf Benzamid entsteht —, hat KOLBE bis in die neueste Zeit seine Auffassung der Hippursäure als Amidoacetylbenzoesäure aufrecht erhalten und erachtet die bei jenen Prozessen entstehende Benzoylamidoessigsäure nur als isomer, nicht als identisch mit der aus dem tierischen Organismus abgeschiedenen Amidoacetylbenzoesäure, der eigentlichen Hippursäure. Dies ist die Veranlassung für den Vf. gewesen, die Hippursäure von neuem darzustellen und mit der natürlichen zu vergleichen. Er beschreibt zunächst ein zweckmäßiges Verfahren zur Reinigung der rohen Hippursäure und zur Darstellung von Glykokoll daraus, zu dessen Kenntnis er weitere Beiträge liefert. Zur Darstellung der Hippursäure wurde dann das Silbersalz des Glykokolls bereitet, welches sich dazu besser eignet, als das ehemals benutzte Zinksalz.

Versetzt man das fein zerriebene, ganz trockene Silbersalz mit einer reichlichen Menge von wasserfreiem Benzol, in welchem es fast absolut unlöslich ist, und tropft soviel Chlorbenzoyl zu, als der einfache Prozeß zur Bildung der Hippursäure:



erfordert, so tritt bei langsamem Erwärmen auf dem Wasserbade sehr bald eine ziemlich energische Reaktion ein, durch welche sich das Glykokollsilber gelb bis dunkelbraun färbt. Digeriert man weiter, so gerät die Flüssigkeit in ruhiges Sieden, und nach einigen Stunden beginnt sich Salzsäure zu entwickeln. Unterbricht man, sobald die letztere auftritt, den Prozeß, so findet man, daß neben Chlorsilber Benzoesäure und ein Gemisch von drei stickstoffhaltigen Säuren entstanden ist. Man verdampft das unverändert gebliebene Benzol vollends, bringt die ganze Masse auf ein Filter und wäscht dieselbe so lange mit Äther aus, als noch Benzoesäure aufgelöst wird. Die übrigen Säuren sind in der Kälte darin fast ganz unlöslich. Die letzteren werden getrocknet, fein pulverisiert und so lange mit Wasser, oder noch besser mit 30 prozentigen Weingeist gekocht, bis der Rückstand aus reinem Chlorsilber besteht. Man dampft den dunkelrot gefärbten, alkoholischen Auszug stark ein, neutralisiert genau mit Natronlauge und versetzt die erkaltete, sehr konzentrierte Flüssigkeit alsdann mit starker Salzsäure, bis dieselbe deutlich sauer reagiert. Ist noch Benzoesäure zugegen, so bildet sich sofort, wenn dieses nicht der Fall ist, aber oft erst nach mehreren Stunden ein gelber Niederschlag, dessen Erscheinen man durch heftiges Umrühren fast momentan herbeiführen kann, wobei dann unter Erwärmung die ganze Flüssigkeit zu einem dichten, gelben Brei erstarrt. Man saugt denselben möglichst gut ab und kocht die in viel Wasser wieder gelöste Masse so lange mit Tierkohle, bis die Lösung nur noch schwach gelblich gefärbt erscheint. Das eingedampfte Filtrat setzt nach dem Erkalten weiße, Spinneneiern sehr ähnliche Kügelchen ab, welche durch eine glänzende, halbdurchsichtige Haut miteinander verbunden sind. Im trocknen Zustande bilden dieselben eine weiße, körnig sich anfühlende Masse, welche stark sauer reagiert, in kaltem Wasser sehr wenig, in heißem dagegen leichter löslich ist. Sie enthält kein Krystallwasser, ist nicht hygroskopisch und wird durch Kochen mit Wasser nicht nachweisbar verändert. Aus alkalischer Lösung wird der Körper durch Mineralsäuren in der Kälte unverändert wieder ausgefällt. Er schmilzt zwischen 170° und 190°, enthält kein Chlor, aber reichlich Stickstoff.

Dieses Produkt der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glykokollsilber ist ein Gemenge von drei stickstoffhaltigen, wohl charakterisierten Säuren, von welchen — sie mögen vor der Hand als (α)-, (β)- und (γ)-Säure unterschieden werden — die erste (α) ein, die zweite (β) zwei, die dritte (γ) drei Atome Stickstoff enthält.

Die (α)-Säure ist mit der aus dem tierischen Organismus abgeschiedenen Hippursäure

vollkommen identisch. Die Menge der anderen beiden Säuren ist verhältnismäßig gering, wenn man Chlorbenzoyl auf amidoeessigsäures Silber im Sinne der obigen Gleichung einwirken läßt. Wendet man aber zwei Äquivalente des Silbersalzes auf 1 Äq. Chlorbenzoyl an und fügt erst später ein zweites Äquivalent des letzteren hinzu, so entstehen hauptsächlich die beiden anderen Säuren, Hippursäure dagegen nur in geringer Menge.

40 g sehr fein pulverisiertes, bei 80° getrocknetes Glykokollsilber wurden in eine wenig mehr als 400 ccm fassende Kochflasche gebracht, 15,5 g reines Benzoylchlorid (198° Siedep.) zugetropft und hierauf 150—200 ccm über Chlorcalcium getrocknetes, reines Benzol zugefügt. Der Hals des Kölbchens wird mit einem Stopfen verschlossen, durch welchen ein kurzes, weites, gebogenes Glasrohr führt, welches wieder durch einen Gummiring derart mit einem kleinen Rückfluschkühler in Verbindung gebracht wird, daß der Kochflasche nach allen Seiten hin einige freie Bewegung gestattet ist, ohne daß der hermetisch schließende Zusammenhang mit dem Kühler gelockert werden kann. Das andere Ende des letzteren wird mit einem nach unten gebogenen Glasrohr verbunden, dessen freies Ende in einen zwei bis drei Dezimeter hoch mit Quecksilber gefüllten Cylinder taucht. Das Quecksilber gießt man ein, wenn die erste stürmische Reaktion beendet, und die Flüssigkeit in gleichmäßiges Kochen geraten ist. Namentlich in den ersten Stadien der Reaktion, wo sich die Masse anfangs gelb, dann dunkel braunrot färbt, muß man den Kolben gut umschütteln, da sich sonst am Boden ein fester Kuchen bildet, wodurch verhindert wird, daß alles amidoeessigsäure Silber zur Wirkung kommt. Nachdem das Chlorbenzoyl verbraucht ist, wovon man sich durch den Geruch leicht überzeugen kann, werden nochmals 15,5 g von dem Chlorid zugesetzt und nun direkt, da keine Spur einer heftigen Reaktion jetzt mehr erfolgt, so lange auf dem Wasserbade gekocht — vom Eintritt der ersten Reaktion an gerechnet, nimmt die Operation etwa zwei Stunden in Anspruch —, bis Salzsäuregas, das Quecksilber verdrängend, zu entweichen beginnt. Die Einwirkung wird erfahrungsmäßig nun als beendet betrachtet, da das Produkt reichliche Mengen der beiden Säuren enthält.

Man verfährt weiterhin ganz, wie schon bei der Gewinnung der künstlichen Hippursäure ausführlich angegeben wurde, nur empfiehlt es sich, da es hier auf die letztere nicht ankommt, das mit Tierkohle gereinigte, weiße, trockene Gemenge der drei Säuren zunächst mit absolutem, heißem Alkohol zu extrahieren, in welchem die (γ)-Säure fast unlöslich ist, die (β)- und (α)-Säure dagegen ziemlich leicht löslich sind. Zur Extraktion bediente sich der Vf. des DRECHSEL'schen Apparates (77. 531), dem er eine etwas andere Einrichtung gegeben hat. Die (γ)-Säure bleibt auf dem Filter zurück. Man erkennt ihre Reinheit leicht daran, daß eine Probe der getrockneten, weißen Masse bei 220° weder schmilzt, noch auch geschwärzt wird. In dem alkoholischen Auszug befindet sich ein Gemisch von (β)- und (α)-Säure, aber noch mit (γ)-Säure verunreinigt, da letztere sich gegen das angewandte Trennungsmittel nicht absolut indifferent verhält. Man verdampft den Alkohol bis auf ein kleines Volum, läßt mehrere Tage erkalten, um eine vollständige Ausscheidung der Säuren zu erzielen, filtriert dieselben ab und extrahiert von neuem mit absolutem Alkohol, wobei wieder ein Teil reiner (γ)-Säure gewonnen wird. Nachdem man diese Operation etwa dreimal wiederholt hat, enthält das alkoholische Filtrat fast nur noch (α)- und (β)-Säure. Etwas (γ)-Säure bleibt immerhin mit den beiden anderen Säuren vereinigt. Während man die erstere leicht rein erhalten kann, ist es sehr schwierig, die (β)-Säure von der Hippursäure ganz zu trennen. Man extrahiert die wieder getrockneten, fein pulverisierten Körper tagelang mit entwässertem Chloroform, wodurch reichlich Hippursäure, dagegen sehr wenig (β)-Säure gelöst wird. Die erstere gewinnt man, wie schon oben angegeben wurde, durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser leicht rein. Dagegen gelingt es nicht, die (β)-Säure, welche den Hauptbestandteil der bei dem Prozeß entstandenen Säuren ausmacht, mittels Chloroform von den letzten Resten der Hippursäure zu befreien, indem schließlich von beiden Säuren gleichviel in Lösung geht.

Man kann auf zwei verschiedenen Wegen, die aber beide fast gleich mühsam sind, zum Ziel gelangen; entweder, indem man die möglichst lange mit Chloroform behandelten Säuren 20—30 mal aus 30 prozent. Weingeist umkrystallisiert, in welchem die Hippursäure etwas leichter löslich ist, oder indem man durch fraktioniertes Extrahieren mit absolutem Alkohol einen Teil der (β)-Säure rein gewinnt. Das erste Drittel des alkoholischen Extraktes enthält (α)- und (β)-Säure, und zwar nahezu die ganze noch vorhandene Menge der ersteren: das zweite Drittel fast reine (β)-Säure; das letzte (β)-Säure mit den Resten der (γ)-Säure. Jedoch ist auch die in der zweiten Portion enthaltene (β)-Säure nicht absolut rein; sie muß noch einige Male aus Weingeist umkrystallisiert werden.

Die β -Säure erwies sich bei der Analyse als *Hippurylamidoeessigsäure*:



Sie zerfällt wie die Hippursäure beim Kochen mit Mineralsäuren oder auch mit wässrigen Alkalien in Benzoesäure und Glykokoll, doch mit dem Unterschiede, daß sie unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser 2 Mol. Glykokoll und 1 Mol. Benzoesäure liefert. Auch durch Kochen mit Wasser wird sie zersetzt. Wendet man beim Kochen mit verdünnter Salzsäure von letzterer soviel an, als gerade zur Umwandlung eines der beiden in ihr enthaltenen Glykokollmoleküle in salzsaures Glykokoll verbraucht wird, und erhitzt im geschlossenen Rohre auf 150°, so zerfällt sie glatt in Hippursäure und Glykokoll unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser.

Die Hippurylamidoessigsäure krystallisiert in kleinen durchsichtigen, farblosen, atlasglänzenden, rhombischen Tafelchen, ist in kaltem Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ganz unlöslich und auch bei Siedehitze nur wenig löslich. Von 30 procent. Weingeiste wird sie schon in der Kälte bedeutend mehr als von Wasser aufgenommen und in der Hitze mit Leichtigkeit gelöst; sie schmilzt bei 206,5°. Was ihre Entstehungsweise anbelangt, so schließt Vf. aus seinen Versuchen, daß sich zunächst durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glykokollsilber Hippursäure und Chlorsilber bilden. Auf die erstere wirkt Benzoylchlorid weiter derart ein, daß Benzoesäure und Hippurylchlorid entstehen, von welchen das letztere endlich mit dem zweiten Molekül Glykokollsilber in Reaktion tritt, Hippurylglykokoll und Chlorsilber erzeugend.

Der Vf. hat bis jetzt folgende Derivate dargestellt: das Silbersalz, das Thalliumsalz, das Bariumsalz, das Kupfersalz, das Zinksalz, den Äthyläther und das Amid.

Die γ -Säure hat die Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$, bräunt sich bei 230° und bildet bei 240° noch ein dunkles, schwer zerreibliches Pulver; erst über dieser Temperatur schmilzt sie unter gänzlicher Zersetzung; in kaltem Wasser und absolutem Alkohol ist sie nahezu, in Chloroform, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff in der Kälte wie in der Wärme gänzlich unlöslich. Von heißem absoluten Alkohol werden nur sehr geringe Mengen aufgenommen, selbst durch kochendes Wasser wird sie nur schwierig gelöst. Am leichtesten ist sie in 30 procent. siedenden Alkohol löslich. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure liefert sie Benzoesäure und Glykokoll und außerdem einen stickstoffreichen Körper. Sie läßt sich leicht analog der Hippurylamidoessigsäure durch verdünnte Mineralsäuren in Hippursäure und Glykokoll spalten. (Journ. prakt. Chem. 26. 145—208. Ende Sept. [April] 1882. Leipzig, KOLBE'S Labor.)

Hermann Süßenguth, Über *Monobrompseudocumolsäure* und *Dibrommesitylsäure*. Die Darstellung der Monobrompseudocumolsäure, $\text{C}_9\text{H}_7\text{Br}(\text{CH}_3)_2$, geschah durch Oxydation des Brompseudocumols (Schmelzpunkt 72°) aus Teeröl mittels der doppelten Gewichtsmenge Chromsäure in einer Lösung von Eisessig. Sie schmilzt bei 172—173°, ist in kaltem Alkohol und in heißem Wasser leicht, in Benzol wenig löslich, krystallisiert aus der wässrigen Lösung in kleinen Nadelchen, sublimiert zwischen Uhrgläsern in matten, glanzlosen, ziemlich kompakten Nadeln. Der Vf. stellte ihr Ca- Ba- und K-Salz dar. Die Brommesitylsäure wurde auf demselben Wege aus Monobrommesitylen dargestellt; sie unterscheidet sich von der vorigen durch leichtere Löslichkeit in Alkohol und in kochendem Wasser; ihr Schmelzpunkt liegt bei 212°. Es wurde das Calciumsalz dargestellt; krystallisierte Salze der Schwermetalle konnten nicht erhalten werden.

Bei der Darstellung des Monobrompseudocumols aus Teeröl war eine ziemlich bedeutende Menge über 250° siedender Prod. rückständig geblieben, aus denen der Vf. schöne zollange, farblose, sehr zahlreiche Krystallnadeln erhielt, welche alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des *Dibrommesitylens* zeigten und sich mit dem von FITTIG aus reinem Mesitylen dargestellten Prod. als identisch erwiesen. Die Versuche zur Umwandlung der Verbindung in *Dibrommesitylsäure* durch Oxydation mit wässriger Chromsäure mißglückten, wohl aber gelang die Oxydation durch Chromsäure in Eisessig. Die auf diesem Wege erhaltene Dibrommesitylsäure $\text{C}_9\text{H}_6\text{Br}_2(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Benzol schwerer löslich; sie krystallisiert in Nadeln vom Schmelzpunkt 194—195° und sublimiert unzersetzt. Ihr Calcium- und Bariumsalz wurde dargestellt. (LIRB. Ann. 215. 242—252. Ende Okt. [7. Aug.] 1882. Greifswald.)

Hugo Schiff, Über *Protocatechugersäure* und über *Anhydride aromatischer Oxy-carbonsäuren*. (Ber. Chem. Ges. 15. 2588—92. 13. [1.] Nov. 1882. Florenz.)

Carl Langer, Über *Gesetzmäßigkeiten bei der Substitution aromatischer Amine*. Aus den zahlreichen Untersuchungen, welche über die Substitution des Anilins ausgeführt sind, läßt sich eine Regelmäßigkeit ableiten, welche, da bisher kein derselben widersprechender Fall beobachtet ist, wohl von manchen Chemikern als bereits bewiesen ange-

sehen wird. Dieser Regel, welche in mehr oder minder abweichender Form verschiedene Forscher ausgesprochen haben, giebt der Vf. folgende Fassung:

Zur Amidgruppe in der Metastellung befindliche Substituenten beeinflussen den weiteren Verlauf der Substitution des Anilins nicht.

Wegen des allgemeinen Interesses, welches diese Regel besitzt, hat Vf. zur weiteren Bekräftigung derselben eine neue Reihe von Versuchen ausgeführt, deren Resultate mit den schon bekannten Fällen in gleichem Sinne wie letztere für die Allgemeingültigkeit der Regel sprechen. Er stellt schliesslich alle bekannten Fälle in zwei Rubriken zusammen:

a. Facta, welche beweisen, dass ein- und zweifach substituierte Aniline mit nicht substituierten Metaplätzen gerade noch soviel Halogenatome aufnehmen, als erforderlich sind, um sich zu Trisubstitutionsprodukten des Anilins zu ergänzen.

Orthochloranilin	giebt beim Bromieren	Dibromorthochloranilin (Vf.)
Parachloranilin	" "	Dibromparachloranilin (HOFMANN)
Parachloranilin	" Chlorieren	Trichloranilin (Vf.)
Orthobromanilin	" Bromieren	Tribromanilin (KÖRNER)
Parabromanilin	" "	Tribromanilin (KÖRNER)
Parabromanilin	" Chlorieren	Dichlorparabromanilin (FITTIG, BÜCHNER)
Orthonitranilin	" "	Dichlororthonitranilin (Vf.)
Orthonitranilin	" Bromieren	Dibromnitranilin (KÖRNER)
Paranitranilin	" Chlorieren	Dichlornitranilin (KÖRNER)
Paranitranilin	" Bromieren	Dibromnitranilin (WURSTER, NÖLTING)
Parachlornitranilin		
($\text{NH}_2:\text{Cl}:\text{NO}_2 = 1:4:2$)	" "	Chlorbromnitranilin (KÖRNER).

b. Facta, welche beweisen, dass bereits vorhandene, zur Amidgruppe in Metastellung befindliche Substituenten die Aufnahme von noch weiteren drei Halogenatomen nicht beeinträchtigen.

Metachloranilin	giebt beim Chlorieren	Tetrachloranilin (BEILSTEIN, KURBATOW)
Metachloranilin	" Bromieren	Tribrommetachloranilin (Vf.)
Metanitranilin	" "	Tribromnitranilin (KÖRNER)
Metanitranilin	" Chlorieren	Trichlornitranilin (Vf.)
Metadibromanilin		
($\text{NH}_2:\text{Br}:\text{Br} = 1:3:5$)	" Bromieren	Pentabromanilin (KÖRNER)
Paradibromanilin		
($\text{NH}_2:\text{Br}:\text{Br} = 1:2:5$)	" "	Tetrabromanilin (KÖRNER)
Metadibromanilin		
($\text{NH}_2:\text{Br}:\text{Br} = 1:3:5$)	" Chlorieren	Trichlordibromanilin (Vf.)
Paradichloranilin		
($\text{NH}_2:\text{Cl}:\text{Cl} = 1:2:5$)	" "	Tetrachloranilin (BEILSTEIN, KURBATOW)
Metadichloranilin		
($\text{NH}_2:\text{Cl}:\text{Cl} = 1:3:5$)	" Bromieren	Tribromdichloranilin (Vf.)
Metadichloranilin		
($\text{NH}_2:\text{Cl}:\text{Cl} = 1:3:5$)	" Chlorieren	Pentachloranilin (Vf.)
Metabromnitranilin		
($\text{NH}_2:\text{NO}_2:\text{Br} = 1:6:3$)	" Bromieren	Tribromnitranilin (Vf.)

(Inaug.-Diss. Zürich; LIEB. ANN. 215. 103–24. Ende Sept. 1882. Zürich.)

N. Menshutkin, Über die Bildung und Zersetzung des Acetanilids. (Journ. prakt. Chem. 26. 208–26. Ende Sept. [Juni.] 1882. St. Petersburg; C.-Bl. 1882. 683.)

Max Landsberg, Über Imide zweibasischer Säuren. Der Vf. hat Versuche mit dem Phtalimid und dem Succinimid ausgeführt, hauptsächlich um folgende zwei Fragen zu beantworten:

1. Lässt sich in den Imiden zweibasischer Säuren ein Wasserstoffatom nicht nur durch Silber und Quecksilber, sondern allgemein durch Metalle der verschiedensten Art ersetzen?
2. Kann man von den Imiden selbst ausgehend Äthyllderivate derselben darstellen, welche durch Wasseraufnahme Äthylamin liefern? Durch die Versuchsergebnisse ist die erste Frage durchaus, die zweite zum Teil in bejahendem Sinne beantwortet worden. Von dem Phtalimid wurde dargestellt das Kalium-, Barium-, Natrium-, Magnesium-, Silber-, Quecksilber-, Kupfer- und Bleisalz. Um das Äthylphtalimid zu gewinnen, wurde ein Gemisch des Silbersalzes mit Jodäthyl in Benzol am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Es wurde aus 25 g Silbersalz nur ca. 1 g einer krystallisierten Verbindung von der Formel

$C_{10}H_8NO_4$ erhalten, allein es konnte nicht entschieden werden, ob dieser Körper Äthylphthalimid plus 2 Mol. Wasser:



ist, oder ob sich irgend ein anderer Körper, etwa phthalaminsaures Äthyl:



gebildet hat. Das Kaliumsalz gab beim Kochen mit Wasser phthalaminsaures Kalium, ebenso entsprechend das Silbersalz und das Bariumsalz. Die Abscheidung der freien Säure aus dem letzteren bietet Schwierigkeiten dar.

Von dem Succinimid wurde dargestellt: das Kalium-, Natrium-, Barium-, Silber-, Quecksilber- und Kupfersalz. Die Versuche zur Darstellung des Äthylsuccinimides waren anfänglich ebenso erfolglos wie beim Phthalimid. Als man aber das Imid in absolutem Alkohol löste und mit der theoretischen Menge Natriumäthylat und Jodäthyl versetzte, wurde ein Körper von der Zusammensetzung des Äthylsuccinimides erhalten, der auch beim Destillieren mit Kalihydrat Äthylamin gab. [Inaug.-Diss. Königsberg i. Pr. 1882; LIEB. Ann. 125. 172—213. Ende Okt. [Aug.] 1882. Königsberg i. Pr.)

W. H. Perkin. Über die Darstellung von *Diphenylketonäther*. Salicylsäure wurde mit wasserfreier Essigsäure erhitzt und die überschüssige Essigsäure abdestilliert. Der Rückstand gab beim Destillieren ein Produkt, welches zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Durch Reinigung wurden aus dieser bläugelbe Nadeln von der Zusammensetzung $C_{13}H_8O_3$ erhalten, welche bei 170° schmolzen. Die Ausbeute betrug 30—40 p. c. Des Vf. Sohn, **A. G. Perkin** ist mit einer näheren Untersuchung der Substanz beschäftigt. (Chem. N. 46. 275. 15. [7.] Dez. 1882. London Chem. Soc.)

P. Cazeneuve. Über einen Fall physikalischer Isomerie des *Monochlorcamphers*. Wenn man die Mutterlauge von der Darstellung des Monochlorcamphers (82. 498) erhitzt, um den größten Teil des Chlorwasserstoffes zu entfernen, so erhält man beim Abkühlen eine neue Menge einer krystallinischen Masse, welche sich durch Alkohol bei 40° von der Säure vollständig befreien lässt. Mehrere Krystallisationen aus Alkohol bei 90° geben fast reine Krystalle. Gleichwohl ist die vollständige Reinigung von jeder Spur von Salzsäure nur möglich, wenn man den Körper einige Minuten lang mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat kocht. Durch Wasser wird die Verbindung aus der alkoholischen Lösung abgeschieden und dann von neuem aus Alkohol krystallisiert. Die Ausbeute ist beträchtlich und nahezu der des normalen Monochlorcamphers äquivalent mit dem er auch in der Zusammensetzung übereinstimmt, obwohl er sehr verschiedene physikalische Eigenschaften zeigt. Er ist sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, und zwar viel leichter als der normale Monochlorcampher; in siedendem Alkohol scheint er sich in allen Verhältnissen zu lösen, durch Abkühlen erhält man stets mikroskopische rein weiße Krystalle, welche vielfach verästelt sind, während der Monochlorcampher unter denselben Bedingungen in voluminösen Prismen von mehreren Zentimetern Länge krystallisiert. Der neue Monochlorcampher ist weich wie Campher und ballt sich beim Reiben zusammen, während der normale hart und leicht pulverisierbar ist. Jener ist in den meisten Flüssigkeiten, welche den normalen Körper lösen, z. B. Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform etc. löslich; er löst sich sogar mit größerer Leichtigkeit, indem er sich in ihren Dämpfen verflüchtigt, wie die beiden isomeren Dichlorcampher. Im Wasser ist er wie sein Isomere unlöslich und besitzt einen aromatischen, bitteren Geschmack und einen stechenden, campherartigen Geruch. Mit festem Chlorhydrat in Berührung zerfließt er zu einer Flüssigkeit; sein Rotationsvermögen ist $[\alpha]_D = +57$, während der normale Monochlorcampher $[\alpha]_D = +90$ ist. Er schmilzt bei 100° , beginnt bei 95° , sich zu erwärmen und erstarrt bei 98° . Die normale Verbindung schmilzt bei $83-84^\circ$. Er destilliert bei $230-237^\circ$ unter langsamem, aber kontinuierlichem Steigen des Thermometers. Wie die normale Verbindung, welche bei $244-247^\circ$ siedet, zersetzt er sich dabei teilweise und hinterlässt schliesslich einen geringen kohligen Rückstand.

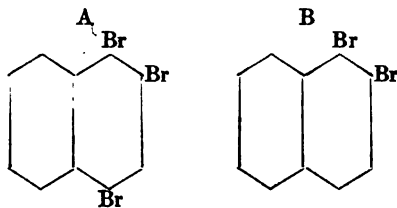
Wegen der größeren Löslichkeit, der veränderten Krystallform, des abweichenden Schmelz- und Siedepunktes, sowie wegen des verschiedenen Rotationsvermögens nimmt der Vf. zwischen den beiden Chlorcamphern eine physikalische Isomerie an, ähnlich wie sie auch bereits von ihm für den Dichlorcampher konstatiert wurde. Der Vf. nennt die Isomerie eine physikalische, weil sie durch Einwirkung von alkoholischem Kali bei der Siedehitze aufgehoben wird, indem der hier beschriebene Körper in den normalen übergeht. Es bildet sich dabei eine harzige, saure, nicht chlorhaltige Substanz, welche mit dem Kali verbunden bleibt, und etwas Chlorkalium. Dieser isomere Chlorcampher kann nicht mit dem von WOEHLEK verwechselt werden, welcher durch alkoholisches Kali

Oxycampher giebt und durch Silbernitrat beim Sieden zersetzt wird, obwohl der Schmelzpunkt und die Krystallform nahezu übereinstimmen. (C. r. **95**. 1358—61. [26.] Dez. 1882.)

V. Merz und **W. Weith**, Über einige Nitroderivate des Naphtalins. Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Bromnaphtalin. Höhere Nitrierung des α -Bromdinitronaphtalins. α -Tetranitronaphtol. α -Tetranitronaphtylphenylamin. α -Tetranitronaphtylamin. Nitrierung der Mischung von α - und β -Bromdinitronaphtalin. β -Tetranitronaphtylamin. Oxydation des α -Bromdinitronaphtalins. Oxydation des β -Bromdinitronaphtalins. Oxydation des α -Bromtetranitronaphtalins und des α -Tetranitronaphtols. Oxydation des β -Bromtetranitronaphtalins. Reduktion der Dinitrophalsäure vom Schmelzp. 227° und der vom Schmelzp. 200°. (Ber. Chem. Ges. **15**. 2708—31. 27. [11.] Nov. 1882. Zürich.)

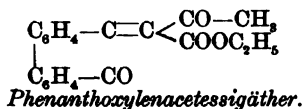
G. W. Smith u. **G. W. Davis**, Krystallinische Molekularverbindungen von Naphtalin und Benzol mit Antimontrichlorid. (Journ. Chem. Soc. **41**. 411—12. Dez. 1882; C.-Bl. 1882. 802.)

R. Meldola, Bromderivate des Naphtalins. 3. Mitteilung. Der Vf. hat eine genaue Vergleichung des GLASER'schen α -Dibromnaphtalins, dargestellt durch direkte Einwirkung von Brom auf $C_{10}H_8$ mit dem von ihm dargestellten m-Dibromnaphtalin (Schmelzp. 64°) ausgeführt und ist dadurch zu der Überzeugung gelangt, daß beide Modifikationen isomer und nicht identisch sind. Das β -Dibromnaphtalin (Schmelzp. 81°) konnte durch die Diazo-reaktion aus ROTHER's Bromnaphtylamin dargestellt werden, woraus folgt, daß diese Modifikation eine Paraverbindung ist. Mit Hilfe der Diazoreaktion wurde auch ein neues Tribromnaphtalin aus dem Dibromnaphtylamin des Vfs. erhalten. Diese Verbindung bildet weiße Nadeln vom Schmelzp. 113—114° und hat die Konstitution A (s. das untenstehende Schema).

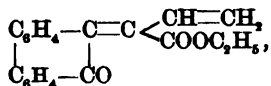


Die Diazoreaktion hat ferner dazu gedient, ein neues Dibromnaphtalin aus COSINER's Brom- β -Naphtylamin zu erhalten; dasselbe krystallisiert in schiefen rhombischen Prismen vom Schmelzp. 63° und ist eine Ätherverbindung, deren Zusammensetzung dem Schema B entspricht. Durch weitere Einwirkung von Brom auf o-Brom- β -Acetnaphtalid erhielt der Vf. ein Tetrabromderivat vom Schmelzp. 138°. Durch Bromieren von p-Nitracetnaphtalid entstand ein Monobromderivat, welches isomer mit dem von SIEBERMANN und SCHEIDING erhaltenen ist; es bildet blaßgelbe Nadeln (Schmelzp. 224—225°). Der Vf. schlägt vor, diejenigen Naphtalinderivate, in welchen die substituierenden Gruppen in demselben Benzolkern sich befinden, *homonuclear*, und die anderen, in welchen sie über beide Kerne verteilt sind, *heteronuclear* zu nennen. Es scheint ein allgemeines Gesetz zu sein, daß die *homonuclear* Diderivate bei niedrigerer Temperatur schmelzen, als die isomeren *heteronuclear*en. (Chem. N. **46**. 241. 24. [16.] Nov. 1882. London, Chem. Soc.)

F. R. Japp und **F. W. Streatfield**, Über ein Kondensationsprodukt des Phenanthrenchinons mit Acetessigäther. Durch Erhitzen von Phenanthrenchinon und Acetessigäther mit Kalilauge erhielten die Vff. ein Kondensationsprodukt von der Formel $C_{30}H_{16}O_4$, welches aus Benzol in weißen seidenglänzenden, bei 185° schmelzenden Nadeln krystallisiert. Als Konstitutionsformel geben Vff. die folgende:

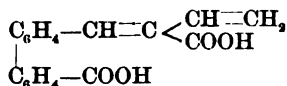


Durch Behandeln mit rauchender Jodwasserstoffsäure in der Kälte entsteht *Phenanthroxylenisokrotyläther*:



welcher sich aus seiner Lösung in Petroleumäther in farblosen, bei 124° schmelzenden Nadeln abscheidet. Diese Verbindung löst sich in verdünnter Kalilauge beim Erwärmen

und durch Ansäuern mit Salzsäure wird eine neue Säure abgeschieden, welche durch Umkrystallisieren aus siedendem Phenol in kurzen, farblosen, bei 295° schmelzenden Nadeln gewonnen wird. Diese Säure entsteht aus der vorigen Verbindung durch Vertretung der Äthylgruppe durch Wasserstoff und gleichzeitige Aufnahme der Elemente des Wassers. Die Formel ist deshalb $C_{18}H_{14}O_4$. Eine Untersuchung ihrer Salze ergibt, daß sie zweibasisch ist. Die Vff. geben ihr die Formel:



Beide Reduktionsprodukte und die aus ihnen entstehende zweibasische Säure geben bei der trocknen Destillation lange farblose Nadeln einer neuen, bei 213° schmelzenden Verbindung, $C_{14}H_{10}O$, welche wahrscheinlich das *Desoxybenzoin des Phenanthrens*:

$C_6H_5-CH_2$, ist. Die geringe Menge, welche erhalten wurde, gestattete keine Analyse.
 C_6H_5-CO , (Chem. N. 46. 274. 15. [7.] Dez. 1882. London, Chem. Soc.)

Kleine Mitteilungen.

Eine Methode, Öl, Zucker und Spiritus zu filtrieren von F. H. DANCHELL in London. Anstatt der bekannten Methode Öl zu entfärben, sowie Zucker und Spiritus durch gekörnte Kohle auf die gewöhnliche Weise zu filtrieren, bedient sich der Erfinder, im Falle es sich um Reinigung des Öls und Zuckers handelt, äußerst fein pulverisierter Knochenkohle und zur Reinigung des Spiritus ebenso fein pulverisierter Holzkohle. Dieses Kohlenpulver mischt er resp. mit dem Öl, Zucker oder Spiritus in einem geeigneten Mischapparate und treibt alsdann die Mischung mittels hydraulischen Druckes durch eine Filtrierpresse, bis die Presse von dem Kohlenrückstand keine der resp. Flüssigkeiten mehr ablöst. Als dann treibt er bei Filtrierung von Öl, Schwefelkohlenstoff durch den Kohlenrückstand in der Presse, um das noch vorhandene Öl zu gewinnen; bei Filtrierung des Zuckers treibt er heißes Wasser oder Dampf und bei Spiritus kaltes Wasser hindurch. Das Verhältnis der beizumischenden Quantität des Kohlenpulvers zur Menge des Öls, Zuckers und Spiritus hängt zum Teil von der Art jeder dieser Substanzen und zum Teil von dem Grade der Reinigung, die erzielt werden soll, ab und wird in jedem Falle leicht durch Versuche ermittelt. Der Kohlenrückstand wird hierauf in Retorten oder auf andere bekannte Weisen der Rotglühhitze ausgesetzt und so zur Wiederverwendung bereit gemacht. (Organ. f. d. Öl- und Fett-H.; Ind. Bl. 19. 358. 1882.)

Schwefelsaurer Strontian auf Sicilien, Derselbe findet sich bei Favara unweit Girgenti in Schichten des unteren Miocän, dieses meist schwefelführend. Dieselben bestehen aus Kalksteinen, Mergelkalken und Gips, in denen der Schwefel fein verteilt ist. Bei Favara fehlt derselbe gänzlich und der Kalkstein ist durch schwefelsauren Strontian ersetzt. Bei horizontaler Schichtung der Gesteine und Verwitterung durch den Einfluß der Atmosphären sind die spez. leichteren Gesteine durch Wasser fortgeschwemmt, während der weniger zersetzliche Strontian in Blöcken, durch größeres spez. Gewicht von dem Kalkstein zu unterscheiden, zurückgeblieben ist. Auf das Einsammeln dieser Stücke beschränkt sich bis jetzt die Gewinnung. Dieselben werden von den Landbewohnern an mehreren Stationen der Palermo-Girgenti-Eisenbahn an Händler zu 55 Lire pro t verkauft, in Porto Erupedocle nochmals gesichtet, von etwa anhängender Gangart befreit und auf deutsche Schiffe nach Hamburg verladen. Ausfuhr im J. 1881 etwa 4000 t. Eine zu Roslau a. E. im Bau begriffene Fabrik soll das sicilianische Mineral auf Carbonat und Ätzstrontian verarbeiten. (Chemiker-Ztg. 1882. No. 54.; B.-H.-Z. 41. 489. 17. Nov. 1882.)

Bergwerksproduktion und Gewinnung von Kochsalz aus wässriger Lösung in Preußen im Jahre 1877—1881.

Mineral	Produktion in Tonnen				
	in 1877	in 1878	in 1879	in 1880	in 1881
I. Bergwerksproduktion.					
1. Mineralkohlen u. Bitumen.					
a. Steinkohlen . . .	33 672 025	35 500 167	37 674 648	42 172 944	43 780 545
b. Braunkohlen . . .	8 636 598	8 841 366	9 278 353	9 874 888	10 412 153
c. Graphit . . .	—	—	—	—	—
d. Asphalt . . .	26 000	26 000	26 000	29 000	15 905
e. Erdöl . . .	—	—	46,5	256	2 871
Summe 1	42 334 623	44 367 533	46 979 047,5	52 077 088	54 211 474
2. Mineralsalze.					
a. Steinsalz . . .	85 910	110 758	142 857	165 075	207 858,0
b. Kainit . . .	1 076,5	15 025,7	41 180	118 219	160 325,1
c. Andere Kalisalze . . .	287 121,5	292 856,2	306 995,7	282 254	385 107,6
d. Bittersalze . . .	—	—	5	1 251	2 542,9
e. Boracit (reiner) . . .	36,3	79,5	70	80,1	76,6
Summe 2	374 144,3	418 719,4	491 107 7	566 879,1	755 910,3
3. Erze.					
a. Eisenerze . . .	2 753 486	2 955 872	3 153 091	3 679 319,5	3 906 284,7
b. Zinkerze . . .	575 147	595 839	589 255	631 826,5	659 211,3
c. Bleierze . . .	134 582	139 986	137 621	142 873,5	148 789,9
d. Kupfererze . . .	336 947	366 432	391 553	473 294,9	515 359,5
e. Silber- und Golderze . . .	4,5	1,7	2,2	3	122
f. Zinnerze . . .	—	—	—	—	—
g. Quecksilbererze . . .	—	—	14,2	29,1	—
h. Kobalterze . . .	69,8	45,6	49,2	47,5	32,8
i. Nickelerze . . .	221,1	10,5	143,1	157,8	6,8
k. Antimonerze . . .	23,4	33,9	29,9	51,8	56,8
l. Arsenikerze . . .	630,8	591,6	616,1	695	443
m. Manganerze . . .	5 289,2	4 407,3	5 005,5	9 753,1	11 085,7
n. Wismuterze . . .	—	—	—	—	—
o. Uranerze . . .	—	—	—	—	—
p. Wolframerze . . .	—	—	—	—	—
q. Schwefelkies . . .	100 920	95 751	100 427	112 238,3	124 925,1
r. Sonstige Vitriol- und Alaunerze . . .	36 019	22 535	15 059	18 253,5	17 084,3
Summe 3	3 943 339,9	4 181 505,7	4 392 866,3	5 068 543,9	5 383 402,3
Summe I.	46 652 107,2	48 967 758,2	51 863 021,5	57 712 511,0	60 350 786,7
II. Kochsalzgewinnung aus wässriger Lösung.					
Chlornatrium . . .	227 561	218 303	230 731	244 998,5	247 005,7

(B.- und H.-Z. 41. 1882. 562.)

Patente: CH. R. ENGEL, Paris, *Herstellung von Kaliumcarbonat.* Durch Wechselzersetzung von kohlensaurem Magnesium mit einem löslichen Kalisalz und Einleiten von Kohlensäure, woraus Kaliummagnesiumcarbonat entsteht, welches durch Erwärmen mit Wasser zersetzt wird. (D. P. 15218, 29. Jan. 1881.) — E. ERNST, Beesenlaublingen. *Neuerungen in der Vergasung von Melasseschlempe.* Mischen der eingedickten Schlempe mit zerkleinertem Torf, Ätzkalk und fettem Öl; Vergasen derselben in liegenden Retorten. (D. P. 13871, 6. Okt. 1880.) — H. ERNST und A. FRICKE, Görlitz. *Apparat zur Darstellung von Stickstoff aus der atmosphärischen Luft unter Anwendung Sauerstoff entziehender Stoffe und eines Druckes von mehreren Atmosphären.*

Komprimieren der Luft auf 4 Atmosphären in einem drehbaren Gefäß, welches mit leicht oxydierbaren Stoffen gefüllt ist; hierauf wird letzteres in Rotation versetzt, bis der Sauerstoff absorbiert ist. (D. P. 13913, 2. März, 1880.) — J. F. ESPENSCHIED, Friedrichsfeld, Baden. *Verfahren zur Darstellung violetter, blauer und grüner Farbstoffe* mittels Trichlormethylsulfocchlorides und Verwendung des Trichlormethylsulfocchlorides zur Oxydation von Leukoverbindungen. (D. Pat. 14621. 28. Dez. 1880.) — Farbwerke, vormals MEISTER, LUCIUS und BRÜNING, Höchst a. M. *Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen aus Nitroderivaten des Naphthalins*. Energische Nitrierung des Monobromnaphthalins zur Darstellung der Tetranitroverbindung $C_{10}H_6(NO_2)_4Br$ und Lösung des Halogenatoms durch verschiedene Molekülreste, z. B. Hydroxyl, Amid, Phenylamid etc. (D. P. 14954. 17. Dez. 1880.) — W. GMINDER, Reutlingen. *Verfahren, aus dem Posidonionschiefer unter Herstellung von keramischen Produkten Brenngase, Leuchtgase und Mineralöle zu gewinnen*. Pulvern des Schiefers und Formen durch trockne Pressen; Brennen in besonderen Öfen unter Kondensation der Gase. (D. P. 13559. 13. Juli 1880.) — FR. GRÄSSLER, Cannstadt, Württemb. *Diazotierverfahren* und dessen Weiterführung behufs Farbbildung. (D. P. 14950. 28. Nov. 1880.) — H. GROUVEN, Leipzig. *Verfahren und Apparate zur Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak aus dem Stickstoffe der Bruchmoore oder Grünlandmoore*. Trockne Destillation des Moores in 7 m langen Retorten unter Durchleitung von Wasserdampf, welcher sich aus dem Moore selbst entwickelt. Regelung der Temperatur durch Pyrometenkörner (Antimonkupferlegierungen). Nachdem die Gase den Ammoniumofen passiert und im weiteren Verlaufe der Fabrikation ihren Ammoniak entlassen haben, gelangen sie zur Verbrennung. (D. P. 13718. 1. Juli 1880; Zusatz zu D. P. 2709. 13. März 1878.) — PH. GREIFF, Frankfurt a. M. *Herstellung von Farbstoffen der Rosanilgruppe* durch Einwirkung von Nitrobenzylchlorid auf Salze primärer aromatischer Amine bei Gegenwart von Oxydationsmitteln. (D. P. 15120. 26. Jan. 1881.) — E. van HAECHT und J. SCHREIER, Drohobycz, Galizien. *Verfahren zur Gewinnung von Paraffin aus Rohparaffin ohne Anwendung von Pressen*. Destillation des rohen Paraffins mit überhitztem Dampfe. (D. P. 14507. 5. Dez. 1880.) — CH. HEINZERLING, Frankfurt a. M. *Verfahren der Schnellgerberei* bei Anwendung von chromsauren Salzen und Chromoxydsalzen in Verbindung mit anderen mineralischen Substanzen und aufgelösten Fetten, sowie Kohlenwasserstoffen. (D. P. 14769. 9. Nov. 1880.)

Inhalt: Armstrong, H. E., Konstitution des Lophins 55. — Bergwerksproduktion und Gewinn von Kochsalz aus wässer. Lösung in Preußen i. J. 1877—1881 62. — Cazeneuve, P., Physik. Isomerie des Monochlorcamphers 60. — Claus, A., Amarin 55. — Curtius, Th., Amidosäuren 56. — Danchell, F. H., Filtrieren von Öl, Zucker, Spiritus 62. — Engel, Ch. R., Darstellung von Kaliumcarbonat 63. — Ernst, E., Vergasung von Melasseschluppe 63. — Ernst, H., und A. Fricke, App. zur Darst. von Stickstoff 63. — Espenschied, J. F., Darst. violetter, blauer und grüner Farbstoffe 64. — Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning, Herstellung von Farbstoffen aus Nitroderivaten des Naphthalins 64. — Gminder, W., Verfahren, aus dem Posidonionschiefer unter Herstellung von keramischen Produkten Brenngase etc. herzustellen 64. — Grässler, Fr., Diazotierverfahren 64. — Grooven, H., Darst. von schwefels. Ammoniak etc. 64. — Greiff, Ph., Farbstoffe der Rosanilgruppe 64. — Haecht, E. van, und J. Schreier, Gewinn. von Paraffin aus Rohparaffin ohne Anwend. von Pressen 64. — Heinzerling, Ch., Schnellgerberei 64. — Henriques, R., Nitroverb. des Phenols 64. — Hepp, P., Additionsprod. von Nitroderivaten mit Kohlenwasserstoffen 52; Trinitroderivate des Benzols und Toluols 62. — James, J. W., Äthylchlorobromid und Derivate des Äthylchlorosulfocyanids 49. — Japp, F. E., Konstit. des Lophins, Amarin und Glyoxalins 55; Konstitution des Lophins 55. — Japp, F. E., und F. W. Stratfield, Kondensationsprodukte des Phenanthrenchins mit Acetessigsäure 61. — Klepl, A., Darst. von Chlorkohlensäuremethyläther 49. — Knecht, E., Fluoresceinreaktion 54. — Landsberg, M., Imide zweibasischer Säuren 59. — Langer, C., Substit. aromatischer Amine 58. — Meldola, R., Bromderivate des Naphthalins 61. — Menschutkin, N., Bildung und Zersetzung des Acetanilids 59. — Merz, V., u. W. Welth, Nitroderivate des Naphthalins 61. — Meyer, E. v., Kyanäthrin 51. — Neville, R. H. C., u. A. Winther, Orcin und andere Dioxyltoluole 54. — Nietzki, R., Chinone und Hydrochinone 54. — Ostwald, W., Einwirkung von Säuren auf Amide 51. — Perkin, W. H., Kondensationsprod. des Önanthols 50; des Isobutylaldehyds 50; Darst. von Diphenylketonäther 60. — Rodatz, P., Struktur von Azobenzoldisulfosäuren 52; Gebromte Azobenzoldisulfosäuren 53. — Salomon, F., Elementarzusammens. der Reislstärke 52. — Schiff, H., Protocatechugerbesäure und Anhydride aromat. Oxy-carbonsäuren 58. — Strontian, schwefelsaurer, auf Skidien 62. — Smith, G. W., und G. W. Davis, Krystallin. Molekularverb. von Naphthalin u. Benzol mit Antimontrichlorid 61. — Süßenguth, H., Monobrompseudocumolsäure und Dibrommesitylensäure 58. — Weddige, A., Nitrophenyläther der dreibasischen Ameisensäure 54. — Wilsing, H., Sulfosäuren des Oxyazobenzols 54.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Hierzu eine litterarische Beilage von J. Springer in Berlin.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

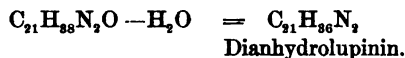
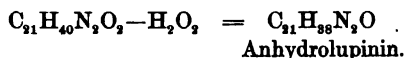
für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

3 Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

Georg Baumert, Über das Verhalten des Lupinins zu wasserentziehenden Agenzien. Bei Behandlung des Lupinins mit Phosphorsäureanhydrid und rauchender Salzsäure entstehen flüssige, an der Luft sich schnell bräunende Basen, die zum Teil selbst im Wasserstoffstrom nicht unzersetzt destillierbar zu sein scheinen und einige sowohl dem Coniin als auch den flüssigen Lupinenbasen ähnliche Eigenschaften zeigen. Wird salzsaures Lupinin mit Phosphorsäureanhydrid nur so hoch und so lange erhitzt, daß dabei die Salzsäure nicht ausgetrieben wird, so geht das Alkaloid unter Aufnahme von drei Sauerstoffatomen in Oxylyupinin, $C_{21}H_{40}N_2O_5$, über. War das Erhitzen aber so stark, daß freie Salzsäure entsteht, oder erhitzt man direkt freies Lupinin mit Phosphorsäureanhydrid, so resultiert als Hauptprodukt Anhydrolupinin, $C_{21}H_{38}N_2O$, im letzteren Falle bereits etwas Dianhydrolupinin. Rauchende Salzsäure spaltet bis zu einer Temperatur von wenig über $200^\circ C$. keine Methylgruppen, sondern successive ein und zwei Moleküle H_2O ab:



Metallisches Natrium wirkt auf Lupinin nicht wasserentziehend, sondern liefert ein den Alkoholatverbindungen sich analog verhaltendes Substitutionsprodukt. Der Vf. beschäftigt sich mit weiteren Versuchen, welche feststellen sollen, ob, wie es nach dem Gesagten scheint, das Lupininmolekül den Sauerstoff in Form von Hydroxylgruppen enthält. (LIEB. Ann. 214. 361–76. Ende Sept. [Juli.] 1882. Halle.)

W. Oechmer, Untersuchung der höheren Fraktionen des rohen Chinolins aus Brucin und Cinchonin. Die Destillation der Öle des Brucins hört bei 290° auf, also viel eher, als die der Öle des Cinchonins. Nach zehnmaligem Fraktionieren zeigt sich, daß die Fraktion $255–260^\circ$ die bedeutendste ist und schließlich einen Siedepunkt zwischen 257 bis 259° erlangt. Die Fraktion $265–270^\circ$ ist auffallend viel geringer, zeigt aber ebenfalls einen festen, bei 268° gelegenen Siedepunkt. Beide enthalten eine Base von der Zusammensetzung des *Lepidins*. Sie verhalten sich in Berührung mit Eis oder in einer Kältemischung nicht gleich. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden zeigt die Base der Fraktion $255–260^\circ$ noch keine Spur von Krystallisation. Die andere Base $265–270^\circ$ dagegen erstarrt sofort zu einer Masse von weißen Krystallen, welche aus verfilzten Nadeln bestehen. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt sehr tief, denn sobald man sie aus der Kältemischung entfernt, zerfließen sie sofort. Das Dispolin ($275–290^\circ$) erstarrt gleichfalls in der Kältemischung. Die entsprechenden Fraktionen des rohen Chinolins aus dem Cinchonin verhalten sich beim Abkühlen ebenso, aber bezüglich ihrer Menge beobachtet man eine große Differenz, indem nicht die Fraktion $255–260^\circ$, sondern $265–270^\circ$ die Hauptmasse bildet. Alle beide enthalten eine Base von der Zusammensetzung des *Lepidins*. Man ist hiernach zu der An-

nahme berechtigt, daß zwei isomere Lepidine existieren, welche von dem Cinchonin resp. dem Brucin abstammen.

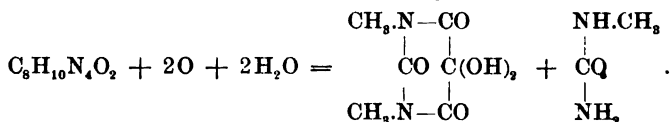
Die von dem Brucin sich ableitenden Chinolinbasen sind also ein Chinolin, ein Lepidin und ein Dispolin; vielleicht ist die in der Fraktion 255–260° vorhandene Base identisch mit dem *Iridolin* des Steinkohlenteers, während die bei 265–270° siedende ein isomeres Lepidin sein würde. Möglichenfalls liegt hier eine physikalische Isomerie vor.

Der Vf. hat auch die Einwirkung des siedenden Wassers auf die Chloroplatinate der Chinolinbasen untersucht. Diese Salze werden unter den von ANDERSON angegebenen Bedingungen zur Modifikation der Pyridin-Chloroplatinate nicht modifiziert und unterscheiden sich hierdurch von letzteren bestimmt. Die Chloroplatinate der Chinolinbasen sind im allgemeinen gut krystallisiert. Sie schmelzen über 100° nicht ohne beginnende Zersetzung. (Bull. Par. 38. 546–47. 5. Dez. [10.] Nov. 1882. Paris, Soc. Chim.)

Watson Smith und G. W. Davis, Über die vollständige Chlorierung des Chinolins. (Journ. Chem. Soc. 41. 412–15. Dez. 1882; C.-Bl. 1882. 803.)

Emil Fischer, Über Caffein, Theobromin Xanthin und Guanin. Ausführliche Mitteilung über die in den Berichten der Chemischen Gesellschaft 1881 und 1882 gegebenen vorläufigen Mitteilungen (81. 370 und 694; 82. 179. 305). Der Vf. stellt am Schlusse dieser langen Arbeit die wichtigsten Thatsachen mit den sich daraus ergebenden Schlüssen wie folgt, zusammen:

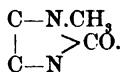
1. Bei der Behandlung mit Chlor in wässeriger Lösung zerfällt das Caffein in Dimethylalloxan und Monomethylharnstoff nach der Gleichung:



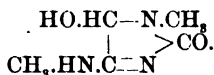
2. Wie aus der vorigen Zersetzungsgleichung ersichtlich ist, sind von den zehn Wasserstoffatomen des Caffeins neun in Form von dreimal Methyl vorhanden; das letzte Wasserstoffatom hat dagegen eine besondere Stellung; es läßt sich leicht durch Chlor, Brom, die Amido- und Hydroxylgruppe ersetzen.

3. Das Hydroxycaffein addiert mit der größten Leichtigkeit Brom und tauscht dasselbe bei der Behandlung mit Alkohol gegen zwei Athoxyl aus. Dieses Verhalten deutet entschieden auf das Vorhandensein einer sogen. doppelten Kohlenstoffbindung hin.

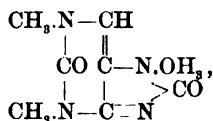
4. Die Caffursäure, welche aus dem Caffein durch Zufuhr von Sauerstoff und successive Abspaltung von Methylamin und Kohlensäure entsteht, ist eine Verbindung der Mesoxalsäure mit Methylamin und Monomethylharnstoff. Die daraus entstehende, um ein Atom Sauerstoff ärmere Hydrocaffursäure ist das entsprechende Derivat der Tartronsäure. Unter gewissen Bedingungen zerfällt dieselbe glatt in Methylamin, Kohlensäure und Methylhydantoin und enthält mithin den Monomethylharnstoffrest des Caffeins in Formel folgender Atomgruppe:



5. Das Caffolin, welches aus dem Caffein durch Abspaltung von Methylamin und zwei Kohlensäure gebildet wird, ist eine Verbindung der Glyoxylsäure mit Methylamin und Methylharnstoff, und hat nach früheren Betrachtungen die Konstitution:



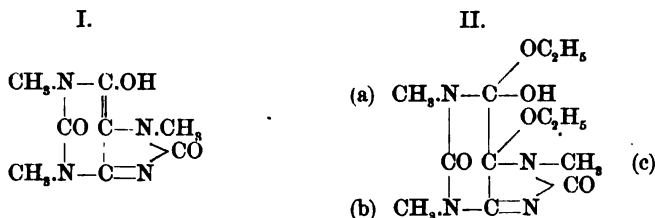
Kombiniert man diese Resultate, so ergibt sich für das Caffein mit großer Wahrscheinlichkeit die Konstitutionsformel:



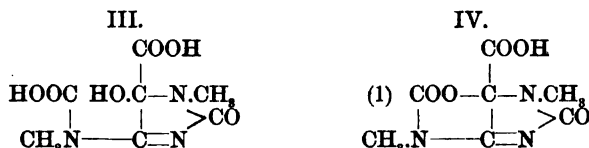
wonach man die Base als ein Diureid der hoch unbekannten und vielleicht nicht beständigen Dihydroxyakrylsäure, $\text{CH}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})-\text{COOH}$, betrachten kann. Die Spaltung

des Caffeins in Dimethylalloxan und Monomethylharnstoff wird durch die Formel leicht verständlich. Ebenso ungezwungen läßt sich mit Hilfe derselben der Abbau der Base bis zur Caffursäure und dem Caffolin schematisch darstellen.

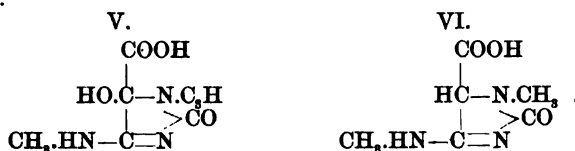
Das Hydroxycaffein entsteht aus der Äthoxyverbindung durch Verseifung mit Salzsäure und kann leicht durch Äthylierung in jene zurückgeführt werden; mit Phosphor-pentachlorid erhitzt liefert es Chlorcaffein. Die Verbindung enthält demnach unzweifelhaft ein an Kohlenstoff gebundenes Hydroxyl, und Vf. giebt ihr die Formel (I). Durch Anlagerung von zwei Äthoxyl wird daraus das Diäthoxyhydroxycaffein gebildet (II):



Beim Erwärmen mit Salzsäure entstehen aus dem letzteren gleichzeitig und wahrscheinlich unabhängig von einander Apocaffein und Hypocaffein. In beiden Fällen werden die zwei Äthoxyl und das mit (a) bezeichnete Methylamin abgespalten; denn das aus Hypocaffein gebildete Caffolin enthält, wie früher nachgewiesen wurde, noch die beiden anderen, mit (b) und (c) markierten Methylaminreste. Dabei würde zunächst eine hypothetische Säure (III.):

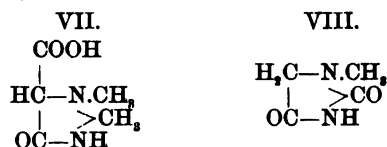


resultieren, welche einerseits durch Verlust von Wasser in Apocaffein und andererseits durch Abspaltung von Wasser und Kohlensäure in Hypocaffein übergeht. Da die Anhydridbildung zwischen dem Hydroxyl und dem benachbarten Carboxyl und ebenso zwischen den beiden Carboxyl sehr unwahrscheinlich ist, so glaubt Vf., dem Apocaffein, unter der Voraussetzung, dafs dasselbe die Molekulargröße $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_5$ hat, die Formel (IV.) geben zu dürfen. Beim Kochen mit Wasser zerfällt dasselbe in Kohlensäure und Caffursäure. Letztere ist eine Verbindung der Mesoxalsäure mit Methylamin und Methylharnstoff; sie entsteht mithin durch Ablösung des mit (1) bezeichneten Carboxyls und erhält die Formel (V.):



Mit Jodwasserstoff behandelt, verliert sie ein Atom Sauerstoff und verwandelt sich in Hydrocaffursäure (VI.), welche durch Chlorwasser glatt in Caffursäure zurückgeführt wird.

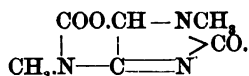
Beim Erwärmen mit Barytwasser verliert die Hydrocaffursäure zunächst Methylamin, und es entsteht das Barytsalz einer Methylhydantoincarbonsäure, welche höchst wahrscheinlich die Formel (VII.):



hat und beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure und Methylhydantoin (VIII.) zerfällt.

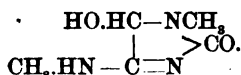
Das Hypocaffein ist unzweifelhaft das Anhydrid einer Caffolincarbonsäure. Aus der Beständigkeit der Verbindung gegen Jodwasserstoff, Essigsäureanhydrid und Chlorphosphor

darf man wohl den Schluss ziehen, dass dieselbe kein Alkoholhydroxyl enthält und ihre große Verschiedenheit von der Caffursäure macht es ferner sehr unwahrscheinlich, dass sie ein Abkömmling der Mesoxalsäure ist. Vf. hält deshalb die früher unter Reserve gegebene Formel nicht mehr für richtig und neigt eher zu der Ansicht, dass die Verbindung in folgender Weise konstituiert ist:

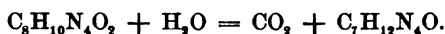


Die Fähigkeit des Hypocaffeins, Salze zu bilden, steht mit dieser Formel nicht in Widerspruch, denn man weiß aus dem Verhalten des Acetessigäthers, des Malonsäureäthers, der Barbitursäure etc., dass auch der mit Kohlenstoff verbundene Wasserstoff durch den Einfluss von benachbarten sauerstoffhaltigen Gruppen saure Eigenschaften erlangt.

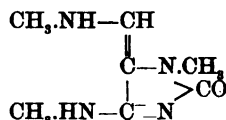
Wenn diese Auffassung des Hypocaffeins richtig ist, so würde man das Apocafein als seine Carbonsäure zu betrachten haben. In der That zeigen beide Verbindungen in ihrem Verhalten gegen Alkalien sehr große Ähnlichkeit, sie geben mit überschüssigem Barytwasser schon in der Kälte einen Niederschlag von Bariumcarbonat. Das Hypocafein zerfällt dabei in Kohlensäure und Caffolin:



Ganz verschieden von den zuvor behandelten Spaltungen des Caffeins durch Sauerstoffzufuhr ist seine Zersetzung durch Alkalien, welche zuerst von STRECKER, dann von O. SCHULTZEN und zuletzt wieder von STRECKER und ROSENGARTEN untersucht wurde. Hierbei entsteht zunächst durch Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Kohlensäure STRECKER's Caffeidin:



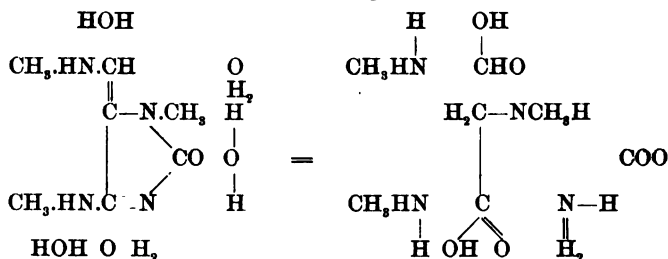
Diese Base verbindet sich ebenso wie das Caffein mit Brom zu einem dunkelrot gefärbten Additionsprodukte; sie wird ferner durch Salzsäure und Kaliumchlorat mit größter Leichtigkeit oxydiert; dabei entsteht jedoch, wie Vf. sich überzeugt hat, keine Spur von Dimethylalloxan. Aus dieser Beobachtung glaubte er den Schluss ziehen zu dürfen, dass der Alloxankern des Caffeins durch Austritt der CO-Gruppe zerstört ist und mithin das Caffeidin die Konstitution:



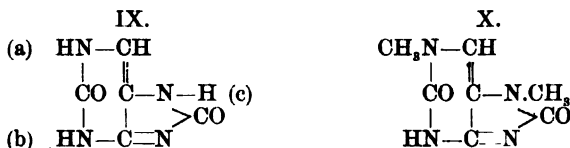
besitzt. Durch fortgesetzte Einwirkung des Alkalis zerfällt die Base in Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin, Ameisensäure und Sarkosin:



Die Bildung dieser Produkte wird durch folgendes Schema veranschaulicht:



Mit dem Caffein homolog sind das Xanthin und Theobromin. Für das erste folgt aus dem Vorhergehenden die Formel (IX.):



Das Theobromin ist Dimethylxanthin. Da die Base bei der Spaltung mit Chlor Monomethylharnstoff liefert, so muß das eine Methyl an dem in der vorigen Formel mit (c) bezeichneten Stickstoffe haften. Das zweite Methyl ist dagegen an den Stickstoff (a) gebunden, denn der letztere wird, wie früher nachgewiesen wurde, bei der Bildung des Hypocaffeins und mithin auch des Hypoäthyltheobromins als Methylamin abgespalten. Das Theobromin erhält somit die Formel (X.):

Bei der Methylierung des Xanthins verteilen sich also die zwei zuerst eintretenden Methyl auf beide Harnstoffgruppen. Dasselbe ist bei der Harnsäure der Fall; denn die Dimethylharnsäure zerfällt nach HILL und MABERY bei der Spaltung durch Chlor in Methylharnstoff und Monomethylalloxan.

Mit dem Xanthin nahe verwandt ist ferner das Guanin. Dasselbe enthält an Stelle von einem Harnstoffreste die Guanidingruppe. Seine Konstitution läßt sich mithin durch eine der beiden folgenden Formeln ausdrücken:



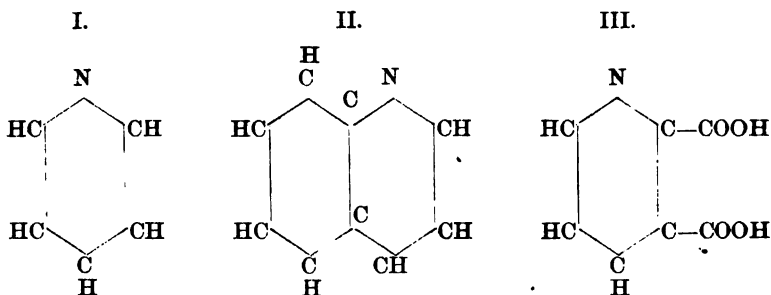
Zwischen denselben mit Sicherheit zu entscheiden, sind die bekannten Thatssachen nicht ausreichend. Dasselbe gilt in noch höherem Grade für die Frage nach der Konstitution des Sarkins und des damit verwandten Carnins. Auf die Diskussion derselben glaubt Vf. hier um so mehr verzichten zu dürfen, weil neuerdings sogar die Angabe von STRECKER, daß das Sarkin durch Salpetersäure in Xanthin übergeführt werden könne, wieder in Zweifel gestellt ist. Er beabsichtigt jedoch auf diese Körper und ebenso auf die Beziehungen des Caffeins und Xanthins zur Harnsäure in einer zweiten Abhandlung zurückzukommen. (LIEB. ANN. 215. 253—320. Mitte Nov. [21. Aug.] 1882. Erlangen.)

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp, Über das *Chinolin* aus Steinkohlenteer und aus den *Chinaalkaloiden*, und über die *Oxydation* desselben durch *Kaliumpermanganat*. Wenn die Vff. bereits aus den in ihrer ersten Arbeit (82. 724) mitgeteilten Thatssachen die Berechtigung zu der Behauptung entnehmen, daß die Base aus Steinkohlenteer, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$, idenisch sei mit dem aus Cinchonin gewonnenen Chinolin, so findet diese Behauptung eine neue Stütze durch die Identität der daraus gewonnenen *Chinolinsäuren*, welche in der vorliegenden Arbeit bewiesen ist. Als die wichtigste Thatssache, die sich aus ihren Untersuchungen über die Oxydation des Chinolins durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung ergibt, betrachten die Vff. diejenige, daß sich als Hauptprodukt, abgesehen von geringen Mengen Oxalsäure und Ammoniak eine Dicarboxypyridinsäure, *Chinolinsäure* und Kohlensäure bilden. Sie hatten gehofft, durch die quantitative Bestimmung dieser Verbindungen zur Aufstellung einer Gleichung für diesen Prozeß zu gelangen; dieselbe Absicht hatten sie bereits bei ihrer Arbeit über die Alkaloide der Chinarinde. Wenn dies bis jetzt nicht erreicht ist, so rührt dies daher, daß noch andere Reaktionen gleichzeitig mit dieser Oxydation zu verlaufen scheinen. Um eine solche Gleichung aufzustellen, muß man vor allen Dingen im Auge haben, daß die Mengen der Oxalsäure und des Ammoniaks, welche dabei auftreten, sehr variabel und um so geringer sind, je vorsichtiger man die Oxydation leitet, und daß überdies die Menge der Oxalsäure gleichzeitig mit der des Ammoniaks zunimmt. Beide verdanken hiernach ihre Existenz einer sekundären Reaktion und zum Teil vielleicht einer weitergehenden Zersetzung der Chinolinsäure. Berücksichtigt man bloß die Hauptprodukte, Chinolinsäure und Kohlensäure, so läßt sich folgende Gleichung aufstellen:



Daß auch andere Reaktionen dabei verlaufen, geht schon aus einer Arbeit von DEWAR (Proc. Roy. Soc. Lond. 12. 460. 1320) hervor, welcher wenigstens zum Teil, ebenso wie die Vff. mit einer verdünnten alkalischen Lösung, aber mit weit kleineren Mengen Kaliumpermanganat arbeitete und eine Säure von der Formel $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_3$ erhielt, die, wenn die Konstitution $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$ richtig ist, den Beweis liefert, daß das Kalium-

permanganat auch den Pyridinkern des Chinolins angreift. Durch die Bildung der Chinolinsäure, welche die Vf. ganz unzweifelhaft als eine Carboxypyridinsäure erkannt haben, ist bewiesen, daß das Chinolin und das Pyridin in naher Beziehung stehen. Dies ist bereits von KÖRNER durch die von ihm vorgeschlagene Formel für das Pyridin (I.) und das Chinolin (II.) hervorgehoben worden, welche später von KÖNIGS und BAEYER bestätigt worden sind:



Stützt man sich auf diese Formeln, so kann kaum ein Zweifel über die Stellung sein, welche in der Chinolinsäure die beiden Carboxylgruppen in bezug auf das Stickstoffatom einnehmen. Die Carboxypyridinsäure, welche durch die Oxydation des Chinolins entsteht, muß entweder die Konstitution (III.) haben, d. h. die beiden Carboxylgruppen müssen in den Stellungen II. und III sich befinden, wenn man für den Stickstoff die Stellung I. annimmt.

Die Versuche, das Anhydrid der Chinolinsäure darzustellen (deren Bildung man aus einer Säure von der angegebenen Konstitution nach ihrer Analogie mit der Phthalsäure und der Naphtalinsäure leicht annehmen könnte), sind erfolglos geblieben, sie werden aber fortgesetzt; ebenso beschäftigen sich die Vf. mit der Darstellung von Verbindungen, welche aus der Chinolinsäure durch naszierenden Wasserstoff entwickelt werden. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas. I. 107—31. 1882.)

W. Oechsner de Koninck, Über die *basischen Pyridinderivate des Cinchonins*. Der Vf. hat eine gewisse Menge β -Collidin (Siedep. 195—196°) unter eine Glocke gebracht, welche eine mit Wasser gefüllte Krystallisationsschale enthielt. Nach Verlauf von zwei Monaten wurde die Base analysiert; sie zeigte die Zusammensetzung $C_8H_{11}N + H_2O$. Das β -Lutidin (Siedep. 165—166°) scheint ebenfalls 1 Mol. Wasser unter den genannten Umständen zu fixieren. Der Vf. glaubt trotzdem nicht, daß diese Produkte bestimmte chemische Verbindungen sind. Wenn man nach HOOGEWERFF und VAN DORP die Hydrate des Chinolins und Lepidins in einem geschlossenen Tiegel sich selbst überläßt, so sollen sie mit abnehmender Geschwindigkeit Wasser verlieren. Der Vf. hat etwas ähnliches bei dem β -Collidin nicht beobachtet. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas I. 132—33. Okt. [11. Juni.] 1882. Paris.)

H. Weidel und K. Hazura, Über das *Cinchonin*. Die bei der Oxydation des Cinchonins entstehenden Verbindungen sind schon des öfteren Gegenstand von umfassenden Untersuchungen gewesen, und besonders ist die vom Cincholepidin derivierende *Cinchoninsäure*, welche durch die energische Einwirkung von Salpetersäure, Chromsäure etc. auf das Cinchonin gebildet wird, sowie jene Pyridinabkömmlinge (Pyridintricarbonsäure, Cinchomeronsäure), welche weiterhin aus dieser Säure entstehen, eingehend studiert worden, während ein *zweites, neben Cinchoninsäure entstehendes Produkt* keine Bearbeitung erfahren hat.

Die Menge der Cinchoninsäure, welche durch Oxydation des Cinchonins mit Salpetersäure oder übermangansaurem Kali entsteht, ist verhältnismäßig gering, wohl aber wird sie als Hauptprodukt und in einer Ausbeute bis zu 51 p. c. erhalten, wenn man die Oxydation nach den Angaben von KÖNIGS oder SKRAUP mit Chromsäure vornimmt. Neben Cinchoninsäure bilden sich nach SKRAUP kleine Mengen von Kohlensäure, Ameisensäure und als zweites Hauptprodukt eine reichliche Menge *eines sauren bräunlichen Sirups*, welchen er jedoch nicht weiter untersuchte. SKRAUP hat eine eingehende Bearbeitung dieses Körpers in Aussicht gestellt, doch sind seither mehr als drei Jahre vergangen, ohne daß er hierüber weitere Mitteilung gemacht hätte. Die Vf. haben indes, um eine Kollision zu vermeiden, keine umfassende Untersuchung dieses Produktes ausgeführt, sondern haben nur das Verhalten desselben bei der *Destillation mit Zinkstaub* studiert, weil die Tetrahydrocinchoninsäure bei dieser Behandlungsweise eine befriedigende Ausbeute an

Cincholepidin liefert, wie WEIDEL (82. 258) gezeigt hat. Es waren daher von dieser Reaktion, bei analogem Verlaufe, Aufschlüsse über die Natur des Sirups zu erwarten.

Die Vff. beschreiben zunächst das Verfahren, mittels dessen sie eine mögliche Reindarstellung des sirupösen Produktes bewirkten und zwar so, daß sie die Überzeugung gewinnen konnten, daß darin Teile der Cinchoninsäure gebenden Hälfte des Cinchonins nicht anwesend waren. Sie bewirkten dann eine Oxydation des Sirups durch Salpetersäure und erhielten nur bei tagelanger Einwirkung eine kleine Menge einer vom *Chinolin* derivierenden Substanz: Nitroxychinolin, $C_9H_5(NO_2OH)N$. Durch Destillation des sirupösen Produktes mit Zinkstaub erhielt man ein hellgelb gefärbtes Öl, aus dessen verschiedenen Fraktionen man als Hauptprodukte (neben pyrrolartigen Substanzen) *Athylpyridin* und *Chinolin*, und außerdem auch noch minimale Mengen Pyridin isolieren konnte.

Der Chinolin- oder der Pyridinreihe angehörende Basen wurden schon öfter als Spaltungsprodukte des Cinchonins erhalten. So wurde von WILLIAMS das Athylpyridin gewonnen, welches viel später nochmals von OECHSNER DE KONINCK (1880) durch Destillation des Cinchonins mit Ätzkali dargestellt wurde. Letzterer hat auch gezeigt, daß diese Base bei der Oxydation Nicotinsäure liefert. Dasselbe Oxydationsprodukt lieferte eine bei 166° siedende Base, die WISCHNEGRADSKY (79. 614) vor OECHSNER DE KONINCK aus dem Cinchonin, resp. dem neben Chinolin auftretenden festen Zersetzungsprodukte neben einer Fettsäure erhielt. Diese Base wurde von ihm als *Athylpyridin* aufgefaßt und ist offenbar mit der von WILLIAMS, von OECHSNER und der von den Vffn. durch Destillation mit Zinkstaub erhaltenen identisch.

WISCHNEGRADSKY zieht aus seinen Versuchen den Schluß, daß im Cinchonin ein hydrierter Chinolin- und ein hydrierter Pyridinkern enthalten sei, welche mittels des Restes $CH_2-CH-CO$ oder CH_2-CH_2-CO verbunden sind. Gegen diese Auffassung hebt KÖNIGS (Ber. Chem. Ges. 14. 1853) hervor, daß die Bildung von Athylpyridin auch durch die energische Einwirkung von Ätzkali auf einen hydrierten Chinolinkern möglich sei.

Die Basen, welche die Vff. bei der Destillation des sirupösen Oxydationsproduktes mit Zinkstaub erhalten haben, scheinen eine Bestätigung für KÖNIGS Ausspruch abzugeben, denn in dem sirupösen Produkte war Cinchoninsäure als solche nicht vorhanden (die geringen Spuren, welche der Sirup davon noch erhalten haben kann, konnten nicht zur Bildung so bedeutender Mengen Chinolins Veranlassung geben). Die Abwesenheit von Teilen der Cinchonsäure gebenden Hälfte des Cinchonins war durch die Oxydationsversuche dargethan. Es scheint daher die Annahme nicht ungerechtfertigt, daß die Bildung des Athylpyridins und namentlich des Chinolins aus der zweiten Hälfte des Cinchonins, welche durch die Oxydation in das sirupöse Produkt übergeführt wurde, erfolgt, und daß daher im Cinchonin zwei hydrierte Chinolinkerne präformiert sind. Dafür scheint auch der Umstand zu sprechen, daß die Tetrahydrocinchoninsäure, wie WEIDEL (a. a. O.) berichtet hat, bei der Oxydation keine Cinchoninsäure liefert, sondern eine sirupöse Masse giebt, welche, wie Vorversuche gezeigt haben, bei der Destillation mit Zinkstaub auch der Pyridinreihe angehörende Basen liefert, über welche die Vff. später Mitteilung machen werden. (Monatsh. f. Chem. 3. 770—88. Ende Nov. [2. Nov.] 1882. Wien, BARTH's Labor.)

H. Tykociner, Über das spezifische Drehungsvermögen einiger Alkaloide bei Gegenwart von Säuren. (Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1882.)

H. Ritthausen, Über das Verhalten des Conglutins aus Lupinensamen zu Salzlösungen. Die Lupinen enthalten die beiden Proteinkörper Conglutin und Legumin, ersteres in sehr viel größerer Menge als letzteres, welche am besten dadurch voneinander getrennt werden, daß man sie zusammen in kalihaltigem Wasser löst, die Lösung einige Zeit in der Kälte stehen läßt, hiernach mit Salzsäure oder Essigsäure fällt und den gereinigten, mit Alkohol entwässerten, dann über Schwefelsäure getrockneten Niederschlag mit der von WEYL zuerst für Proteinkörper angewandten Kochsalzlösung (in diesem Falle nur 5 p. c. Kochsalz enthaltend), oder auch Lösungen von KCl , NH_4Cl , $CaCl_2$ u. a. behandelt, wodurch Conglutin gelöst wird, Legumin als Rückstand verbleibt. (Journ. prakt. Chem. 26. 422—40. Dez. 1882.)

H. Ritthausen, Über die Eiweißkörper der Pfirsichkerne und der Pressrückstände von Sesamsamen. In der Zusammensetzung wie in den Eigenschaften stimmt der aus Pfirsichkernen dargestellte Eiweißkörper mit dem Conglutin der Lupinen, insbesondere der an Schwefel armen Modifikation von blauen Lupinen, ebenso mit dem der Mandeln und Haselnüsse sehr nahe überein. Man könnte dafür die Formel $(C_{44}H_{74}N_{14}O_{16})_nS$, welche mit der Zusammensetzung am besten übereinstimmt, aufstellen.

Der früher (81. 694) gefundene, auffallend hohe Schwefelgehalt der Proteinsubstanz aus den Sesamsamen (2,36 p. c.) veranlaßte zu einer Wiederholung der Analyse. Die-

selbe ergab jetzt einen Schwefelgehalt von nur 1,95 p. c. und stimmte im übrigen mit jener überein. Der Vf. schließt deshalb auf eine Verunreinigung seines früheren Präparates mit Gips. (Journ. prakt. Chem. 26. 440—44. Dez. 1882.)

Ad. Renard, über die *Destillationsprodukte des Kolophoniums*. Der unterhalb 100° destillierende Anteil des Harzöles gab nach dem Waschen mit Natronlauge und Schütteln mit einer konzentrierten Lösung von Natriumdisulfid einen krystallinischen Absatz, welcher aus einer Verbindung des Natriumsalzes mit verschiedenen Aldehyden besteht, auf welche der Vf. später zurückkommen wird. Das zurückbleibende Öl spaltete sich nach einer abermaligen Waschung mit Natronlauge durch zahlreiche Destillationen in zwei Kohlenwasserstoffe, welche bei 67° bis 70°, resp. 35—40° siedeten. Der höher siedende Kohlenwasserstoff besitzt der Analyse zufolge die Formel des *Hexylens*, C_6H_{12} , was durch die Dampfdichtebestimmung (gef. 2,93, ber. 2,95) bestätigt wurde. Dieses Hexylen giebt, wenn es in geschlossenen Röhren mit Jodwasserstoffsäure auf 165° erhitzt wird, ein bei 155—175° siedendes Hexyljodid, welches sich durch Erhitzen mit Silberacetat auf 100° wieder in Hexylen verwandelt, wobei sich zu gleicher Zeit Hexylacetat und einige höher siedende Produkte bilden. Hieraus folgt, daß der Kohlenwasserstoff kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemenge mehrerer isomeren Hexylene ist. Mit Brom giebt er ein flüssiges Dibromid, $C_6H_4Br_2$, welches sich beim Erhitzen zersetzt.

Durch gewöhnliche Schwefelsäure wird der grössere Teil des Kohlenwasserstoffs polymerisiert; destilliert man aber das Reaktionsprodukt, so erhält man eine kleine Menge eines durch rauchende Schwefelsäure nicht angreifbaren Kohlenwasserstoffs, welcher nach der Analyse und der Dampfdichtebestimmung (gef. 2,99, ber. 3,05) nichts anderes als *Hexan* ist.

Der andere, bei 35—40° siedende Anteil des Öles besaß die Zusammensetzung des *Amylens*, C_5H_{10} , und auch die Dampfdichte desselben (gef. 2,53, ber. 2,46); auch in den Eigenschaften stimmte er mit diesem überein. Wird er mehrere Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure in Berührung gelassen, so verwandelt er sich teilweise in Amylenchlorid vom Siedepunkt 86°, während ein anderer Teil unangegriffen bleibt; hieraus folgt, daß das rohe Produkt ein Gemenge von gewöhnlichem Amylen und einem Isomeren ist. Mit gewöhnlicher Schwefelsäure polymerisieren sich beide, und bei der Destillation des Produktes erhält man eine kleine Menge *Pentan* vom Siedepunkt 33—38°.

Die Menge dieser verschiedenen Kohlenwasserstoffe in dem Harzöl ist im Vergleich zu denjenigen, welche über 100° siedeten, sehr gering; dies ist jedenfalls auf ihren niedrigeren Siedepunkt zurückzuführen, indem sie infolge dessen mit den Gasen, welche sich während der Destillation des Kolophoniums entwickeln, entweichen. (C. r. 96. 1286—87. [18.] Dezember 1882.)

P. C. Plugge, über das *Andromedotoxin*. Mit diesem Namen bezeichnet der Vf. einen amorphen, giftig wirkenden Körper, den er vor etwa einem Jahr aus *Andromeda Japonica* extrahiert hat. Derselbe hat ein harziges Aussehen, ist in Wasser und Äther löslich, in Petroleumäther unlöslich, leicht löslich in Chloroform, in Alkohol und alkoholischen Laugen sehr leicht löslich. Die wässrige Lösung wird weder durch neutrales, noch basisches Bleiacetat gefällt; sie ist stark sauer. Die Lösung in Kalilauge wird durch Säuren gefällt. Der Vf. hat sich überzeugt, daß der Körper keinen Stickstoff enthält; die giftigen Eigenschaften wurden durch Versuche an verschiedenen Tieren nachgewiesen. Der Vf. konstatiert, daß er sich mit dem Gegenstande früher als **EIJKMAN** (s. d. folgende Mitt.) und unabhängig von demselben beschäftigt hat. (Pharmaceutisch Weekblad. 1. Okt. 1882: Recueil des Trav. Chim. des Bays-Bas I. 224. 1882.)

J. F. Eijkman, über das giftige Prinzip von *Andromeda Japonica* Thunb. Die frischen Blätter der Pflanze wurden mit Wasser extrahiert, die wässrige Lösung im Wasserbade konzentriert und filtriert, dann mit Chloroform geschüttelt und die Chloroformlösung mit Petroleumäther versetzt, wodurch ein Niederschlag entstand, der in alkoholhaltigem Äther wieder aufgelöst, dann der Lösung wieder durch Schütteln mit Wasser entzogen wurde. Durch Abdampfen des Wassers blieb eine zerreibliche farblose, glasartige Substanz, welche weder zum Krystallisieren gebracht, noch in andere Körper zerlegt werden konnte. Der Vf. giebt ihr den Namen *Asebotoxin*. Sie ist frei von Stickstoff und besteht, bei 110—115° getrocknet, aus 60,48C, 7,40H und 32,11O. Sie hinterläßt keine Asche. Beim Erhitzen auf 100° wird sie weich, schmilzt aber erst bei 120°. In warmem Wasser ist sie leichter löslich als in kaltem, ebenfalls leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Amylalkohol. Auch in Kalilauge löst sie sich, doch in geringerer Menge als in Ammoniak und in reiner Essigsäure. In allen diesen Fällen erleidet sie keine Zersetzung. In reinem Äther löst sie sich nur wenig und ist fast unlöslich in Benzol, Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff. Die wässrige Lösung des Asebotoxins zeigt eine neutrale Reaktion und wird durch Eisenchlorid, Kupfersulfat, Quecksilberchlorid,

Goldchlorid, Silbernitrat und Bleiacetat weder gefällt noch verändert. Mit basischem Bleiacetat giebt sie einen flockigen Niederschlag. Wenn man das Asebotoxin mit alkalischer Kupferlösung erhitzt, so scheidet sich etwas Kupferoxydulhydrat ab; die Menge des letzteren wird aber größer, wenn man die Substanz vorher mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt und den sich dabei bildenden harzigen Niederschlag durch Filtration abscheidet. Das Asebotoxin, welches hiernach den Charakter eines Glykosides hat, besitzt stark giftige Eigenschaften. Die letale Dose für Kaninchen beträgt 3 mg pro 1 kg Körpergewicht. Der wässrige Auszug der Blätter giebt dasselbe Resultat: 1 ccm desselben, entsprechend 0,2 g frischer Blätter, genügt, um ein Kaninchen von $1\frac{1}{4}$ kg in einigen Stunden zu töten. Das Asebotoxin wird nach dem Befeuchten mit Salzsäure prachtvoll blau, welche Farbe sich im Wasserbade in violettrot ändert. Mit verdünnter Schwefelsäure giebt es eine rote Färbung, die nach einiger Zeit in rosa übergeht, während sich eine bläulichgraue Substanz abscheidet. Der Vf. beschäftigt sich mit weiteren Untersuchungen der Zersetzungsprodukte des Asebotoxins und versucht, auch noch andere Substanzen aus der *Andromeda Japonica* zu isolieren. (N. Tijdsch. voor pharmacie in Nederland; Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 1. 224—26. 1882. Tokio.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

U. Gayon und G. Dupetit, Über die *Umwandlung der Nitrate in Nitrite*. In ihrer letzten Mitteilung (82. 804) haben die Vff. gezeigt, daß die alkalischen Nitrate durch eine als Ferment wirkende Anaerobie reduziert und hierbei ihres ganzen Sauerstoffs beraubt werden, während sich der Stickstoff frei entwickelt. Bei der Fortsetzung der Versuche haben die Vff. die Existenz von Mikroben nachgewiesen, welche den Nitraten nur $\frac{1}{8}$ des Sauerstoffs entziehen, also dieselben zu Nitriten reduzieren. Die Versuche wurden mit Hühnerbrühe ausgeführt, in der sich die Mikroben sehr gut entwickelten, doch giebt es deren verschiedene Arten, welche sich durch die Intensität des Reduktionsvermögens unterscheiden, indem durch die einen in einem Liter Versuchsflüssigkeit 2,8 g innerhalb 24 Stunden, durch die anderen steigende Mengen bis 9,6 g Kaliumnitrat in Kaliumnitrit umgewandelt wurden. (C. r. 95. 1365—67. [26*.] Dez. 1882.)

G. Dupetit, Über die *giftigen Substanzen der essbaren Pilze*. (C. r. 95. 1367—69. [26*.] Dez. 1882.)

H. Leplay, *Untersuchungen über die weiße schlesische Zuckerrübe*. (82. S. 806.) (C. r. 95. 963—65. [20*.] Nov. 1882.)

Wilh. Gintl und Friedr. Reinitzer, Über die *Bestandteile der Blätter von Fraxinus excelsior*. Aus den Untersuchungen der Vff. ergibt sich, daß dieselben in größter Menge äpfelsauren Kalk und eine (in der Abhandlung näher charakterisierte) Gerbsäure enthalten. In geringer Menge findet sich darin Mannit und Inosit, und in noch geringerer Menge Quercitrin, Traubenzucker, ein Gummi und etwas freie Äpfelsäure; ferner ein ätherisches Öl von der Formel $C_{10}H_{20}O_2$, welches wahrscheinlich zur Klasse der Terpene gehört. (Monatsh. f. Chem. 3. 745—62. Ende Nov. [19*.] Okt. 1882. Prag, techn. Hochschule.)

H. Leplay, *Chemische Untersuchungen über den Mais in den verschiedenen Vegetationsperioden*. Die Maispflanze wurde in drei Perioden untersucht. 1. *Periode*: die Blüten sind noch nicht entwickelt (1. Juli); 2. *Periode*: die Befruchtung ist vorüber, und die Körner sind bereits in der Entwicklung; sie zerreiben sich leicht zwischen den Fingern und geben einen milchigen Saft, der etwas Stärkemehl enthält (1. August); 3. *Periode*: die Körner sind reif, hart, lassen sich nicht mehr zwischen den Fingern zerreiben und enthalten keinen Milchsafte, sondern sind mit Stärke angefüllt.

Die Untersuchung der Pflanzenteile in diesen verschiedenen Perioden hat folgendes ergeben:

1. das Gewicht der Stengel, Blätter und Wurzeln des Mais nimmt bis zu dem Zeitpunkte, wo die Kolben sich zu bilden beginnen (2. Periode) zu. Zu diesem Zeitpunkte ist das Gewicht der Blätter größer, als das der Stengel. Später nimmt in dem Maße, wie die Körner sich bilden und härter werden, das Gewicht der Blätter und der Stengel ab, und in der dritten Periode haben letztere etwa die Hälfte, erstere mehr als die Hälfte verloren. Während derselben Zeit ist das Gewicht der Wurzeln konstant geblieben. In dieser dritten Periode ist das Gewicht der Kolben ebenso groß, als das der Blätter und nur wenig geringer, als das der Stengel.

2. Der Zucker (abgesehen von der Art desselben) vermehrt sich während der Bildung der Kolben beträchtlich und nimmt während der Stärkebildung in den Körnern ab. Von der ersten Vegetationsperiode an bis zu dem Momente, wo sich die Befruchtungsorgane zu entwickeln beginnen, ist der Zucker fast gleichmäßig in Stengeln und Blättern verteilt; während der Entwicklung jener Organe von der Bildung der Kolben bis zu dem Zeitpunkte, wo die Körner noch milchig sind und sich leicht mit den Fingern zerdrücken

lassen, wächst der Zucker bis in den unteren Stengelteil von 2,27–10,54 p. c. und im oberen Stengelteile bis zu 11,63 p. c. In den Blättern, so weit sie in der Scheide stecken, nimmt der Zuckergehalt zu bis 4 p. c., und bis 2,54 p. c. in den freien Teilen. Der Zuckergehalt der milchigen Körner beträgt etwa 5,81 p. c. Während der Zeit der Reife, in welcher sich die Stärke bildet und sich in den Körnern anhäuft, verschwindet der Zucker vollständig in den Blättern, auch zum großen Teile aus dem Stengel, wo er von 10,54 auf 2,36 herabsinkt.

Was die Natur des Zuckers in den verschiedenen Organen betrifft, so findet sich in der ersten Vegetationsperiode bis zur Entwicklung der Befruchtungsorgane in dem Stengel nur reduzierender Zucker, ebenso in den von der Scheide eingeschlossenen Blatteilen, in den frei entfalteten Teilen der Blätter ist krystallisierbarer Zucker im Verhältnisse von 1 : 4 der ganzen Zuckermenge enthalten. Während der Periode, in welcher die Befruchtung stattfindet und die Körner sich zu bilden beginnen, steigt der Gehalt an krystallisierbarem Zucker (Saccharose) auf 55 p. c. in den Blättern und im Stengel auf die zehnfache Menge, während in der Reifeperiode krystallisierbarer und unkrystallisierbarer Zucker gleichmäßig und vollständig in den Blättern verschwindet; letzterer verschwindet auch im Stengel und der krystallisierbare vermindert sich um mehr als 80 p. c.

Es geht aus dieser Untersuchung hervor, daß beim Wachstum des Mais der Zucker sich in den Blättern bildet und sich dann successive im Stengel anhäuft, bis zu der Periode der Reife, daß von diesem Moment an eine wahre Wanderung des Zuckers nach dem Kolben und in die Körner stattfindet, wo er zuletzt durch Stärke ersetzt wird; dann bei dieser Wanderung der Zucker in den Blättern ganz verschwindet und in den Stengeln sehr stark abnimmt. Die Funktion des Zuckers besteht also darin, das Material für die Stärkebildung in den Körnern zu liefern. Da der in dem Stengel zurückbleibende Zucker ausschließlich krystallisierbarer ist, so darf man schließen, daß vorzugsweise der reduzierbare Zucker in Stärke umgewandelt wird.

II. Was die Aufnahme der Mineralbestandteile, besonders Basen, Kali und Kalk, sowie deren Verbindungszustand betrifft, so haben die Untersuchungen folgendes ergeben.

In der ersten Vegetationsperiode befinden sich Kali und Kalk in Verbindung mit organischen Säuren gelöst im Saft und ungelöst in den Geweben, in der zweiten und dritten Periode nimmt der Kaligehalt nicht mehr zu; die Verteilung wird aber eine andere: der Kaligehalt der Stengel sinkt nämlich zwischen der zweiten Periode um 39 p. c., aber nicht zu gunsten der Blätter, sondern fast ausschließlich zu gunsten der Blütenorgane, in welchen der Kaligehalt bis zu der Reife fortwährend zunimmt. In der dritten Periode wandert das Kali aus den Blättern in den Stengel, dessen Gehalt sich hierdurch wieder um etwa 25 p. c. erhöht. Das Kali befindet sich hierbei in organischer Verbindung.

Für den Kalk liegen die Verhältnisse anders: 1. nimmt seine Menge in der Pflanze fortwährend zu, und zwar von der ersten bis zur dritten Periode ungefähr um 143 p. c.; in den Stengeln nimmt der Kalkgehalt in der zweiten Periode nicht ab, sondern um 141 p. c. zu, und 3. geht der Kalk in der dritten Periode zwar auch aus den Blättern in den Stengel, aber seine Menge vermehrt sich nicht hier, sondern nur in den Kolben, und zwar hauptsächlich in den Körnern, so daß deren Kalkgehalt zur Zeit der Reife um 188 p. c. zugenommen hat. Auch der Kalk befindet sich in organischer Verbindung.

Beide Basen befinden sich außerdem in unlöslichen organischen Verbindungen in der Pflanze. Die unlöslichen Kalisalze vermindern sich während der ersten und zweiten Periode um 76 p. c., die des Kalkes vermehren sich um 59 p. c., und zwar verschwinden die unlöslichen organischen Kalisalze während dieser Zeit aus den Stengeln gänzlich, während sich die Kalksalze um 41 p. c. vermehren; in den Blättern sinkt der Kaligehalt um 72 p. c., während der Kalkgehalt um 62,6 p. c. steigt. (C. r. 95. 1033–36. [27.*] Nov. und 1133–36. [4.*] Dez. 1882.)

In einer weiteren Mitteilung bespricht der Vf. die Bildung und Entwicklung der Gewebe in den verschiedenen Teilen des Mais während der verschiedenen Vegetationsperioden. (C. r. 95. 1262–64 und 1335–38. [18.*] und [26.*] Dez. 1882.)

J. E. Reynolds, Über den *Einfluss metallischer Substanzen auf das Wachstum von Nicotiana grandiflora*. Der Vf. wendete als Düngemittel vergleichsweise Sulfocyanammonium, NH_4CNS , und Thiocarbamid, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, an, mit deren Lösung er die Pflanzen begoß. Da die Ernten gewisse Abweichungen zeigten, auf welche zu verweisen ist, so schließt der Vf., daß die Elemente, aus denen die den Pflanzen zugeführten Substanzen bestehen, weniger Einfluss auf die physiologische Wirkung haben, als ihre intermolekulare Gruppierung, und daß bis zu einem gewissen Grade Differenzen in der physiologischen Wirkung metamerer Körper mit Hilfe von Pflanzen entdeckt werden können. (Chem. N. 46. 271–72. 15. Dez. 1882.)

B. Corenwinder, *Biologische Untersuchungen über die Zuckerrübe*. Die Zuckerrübe,

welche in einem von organischen Substanzen freien Boden wächst, entnimmt allen für die Zuckerbildung nötigen Kohlenstoff durch die Blätter aus der Kohlensäure der umgebenden Luft. Wächst sie in einem Boden von mittlerer Fruchtbarkeit, so entnimmt sie den Kohlenstoff derselben Quelle, aber es ist nicht gewiß, ob dies die einzige Quelle ist, aus der sie sich versorgt. Wächst die Pflanze in einem Boden, der reich an stickstoffhaltigen Substanzen ist, so absorbiert sie ohne Zweifel die Lösung aus dem Erdreiche durch die Wurzeln, nimmt also Kohlenstoff in sich auf, welcher bereits in organischen Substanzen gebunden ist. Ob dieser Kohlenstoff, indem er in noch unbekannte Verbindungen übergeht, ebenfalls an der Zuckerbildung teilnimmt, wie der durch die Blätter aus der Atmosphäre aufgenommene, ist zwar wahrscheinlich, aber es ist für den Augenblick nicht mit Evidenz darüber zu entscheiden. (C. r. 95. 1361—63. [26.*] Dez. 1882.)

A. B. Griffiths, Über neu entdeckte Guanolager in Australien. Der Vf. hat zwei Proben von australischem Guano mit folgenden Resultaten analysiert:

	I.	II.
Stickstoffhalt. organ. Substanz u. Ammoniaksalze	46,721	46,730
Phosphorsäure	15,021	15,100
Kalk	17,999	17,985
Alkalisalze	1,421	1,405
Sand	2,714	2,713
Wasser	15,918	16,067
	99,794	100,000

(Chem. N. 46. 260. 8. Dez. [20. Nov.] 1882. London.)

Toms, Untersuchungen über das Heu und das Aufbewahren desselben im Silo. Die Umwandlung des Grases in Heu ist wie bekannt, nicht etwa ein bloßes Trocknen, sondern eine Art Gärung, wobei sich der bekannte Heugeruch entwickelt, und das Gras seine grüne Farbe verliert. Eine Probe von gut getrocknetem Heu enthält 2,17 Fett, 1,89 freie Essigsäure, 3,42 Zucker, 12,46 Stärke, 27,25 Gummi und Schleim. Eine andere Probe von demselben Heu, doch aus einem Haufen, welcher sich erhitzt hatte, ergab: 4,26 Fett, Spuren von Aldehyd (nachgewiesen durch den Silberspiegel), 5,38 freie Essigsäure, 6,94 Zucker, 3,42 Stärke, 24,77 Gummi und Schleim. Es waren also mehr als $\frac{2}{3}$ der Stärke verschwunden, anscheinend in Zucker etc. umgewandelt worden. Es wurden ferner drei Proben eines im Silo aufbewahrten Heues untersucht. Die eine unterschied sich wenig von gewöhnlichem Gras; die zweite war braun und roch stark nach Tabak; sie enthielt mehr Essigsäure und Zucker, aber weniger Stärke; die dritte Probe war ein Futterheu, welches 18 Monate lang eingegraben war; es enthielt noch Stärke und Zucker, aber war nicht sauer und roch modrig. (Chem. N. 26. 275. 15. [7.] Dezemb. 1882. London, Chem. Soc.)

M. Nencki und N. Sieber, Über das *Urorosein*, einen neuen Harnfarbstoff. Gelegenheitlich ihrer Untersuchungen „über die physiologische Oxydation“ machten die Vff. die Beobachtung, daß der wasserhelle Urin eines an der schweren Form des Diabetes leidenden Patienten mit reiner (chlorfreier) Salzsäure versetzt, sich schön rosarot färbte. Diese bis jetzt nicht beachtete Erscheinung regte zur genaueren Untersuchung derselben an, und ist es auch nicht gelungen, die farbige Materie in chemisch reinem Zustande darzustellen und zu analysieren, so haben die Vff. doch ihre wichtigsten Eigenschaften kennen gelernt, wodurch es leicht gemacht ist, gegebenen Falls ihr Vorkommen nachzuweisen.

Diesen Farbstoff, den sie *Urorosein* nennen wollen, erhielten sie, wie schon erwähnt, zum ersten Male, und zwar in relativ größter Menge aus dem Urin eines Diabetikers. In vier anderen Fällen der gleichen Krankheit enthielt der Harn den Farbstoff nicht. Ebenso fanden sie ihn bis jetzt nicht im Harn Gesunder; dagegen bei sehr verschiedenenartigen Krankheiten: so bei Chlorose, Osteomalacie, nephritis, typhus abdominalis, carcinoma oesophagi, ulcus ventriculi und perityphlitis. Durchschnittlich war der Farbstoff in etwa 10 p. c. der untersuchten pathologischen Urine vorhanden.

Sein Nachweis ist sehr einfach. 50—100 ccm des Harnes wurden in der Kälte mit 5—10 ccm 25proz. Schwefelsäure oder auch Salzsäure versetzt. Enthält der Harn den Farbstoff, so geht dadurch seine gelbliche Färbung in rötliche bis schön rosa über. Wird jetzt der Harn mit einigen Kubikzentimetern Amylalkohols geschüttelt, und zwar zur Vermeidung der belästigenden Schaumbildung nur wenig und gelinde, so nimmt der Alkohol allen Farbstoff auf. Bei der spektroskopischen Untersuchung der roten amyalkoholischen Lösungen sehen wir im grünen Teil des Spektrums zwischen den Linien D und E, etwas näher der Natriumlinie D, einen für den Farbstoff charakteristischen Absorptionsstreifen. Genauere Bestimmungen ergaben dann, daß in äthylalkoholischer Lösung im Mittel das Maximum der Absorption der Wellenlänge = 557millionstel Millimeter entspricht. In

dickere Schicht oder konzentrierterer Lösung läßt der Farbstoff nur Rot und Orange hindurch. Beim Verdünnen der Lösung wird dann successive Blau, Indigo und Violett sichtbar. Nur beim Ansäuern des Harnes mit Mineralsäuren tritt der Farbstoff etwa nach 1—3 Minuten auf. Eisessig ist z. B. nicht im stande, die rote Färbung im uroroseinhaltigen Harne hervorzurufen. Allem Anscheine nach wird also auch dieser Farbstoff in Form einer Ätherschwefelsäure ausgeschieden, welche schon in der Kälte durch Mineralsäuren zerlegt wird. Äthyläther, Chloroform, Benzol oder Schwefelkohlenstoff mit uroroseinhaltigem Harne geschüttelt, nehmen den Farbstoff nicht auf. In Essigäther ist er schwer löslich. Ammoniak, fixe und auch kohlen saure Alkalien entfärben die rote Lösung sofort. Durch Säurezusatz im Überschusse kehrt die Farbe wieder zurück. Schüttelt man die alkoholische, säurehaltige Lösung des Farbstoffs mit Zinkstaub, so tritt augenblicklich Entfärbung ein. Beim Stehen an der Luft färbt sich die filtrierte, farblose Flüssigkeit in kurzer Zeit rot, und das charakteristische Absorptionsband im Spektrum wird wieder sichtbar.

Urorosein zeichnet sich durch seine große Unbeständigkeit aus, weshalb es wohl auch bisher in pathologischen Harnen übersehen wurde. Uroroseinhaltige Harne, welche nach Zusatz von Salzsäure sich schön rosa färben, erblasen schon bei gewöhnlicher Temperatur nach wenigen Stunden, und der Farbstoff verschwindet. Ebenso beim Verdampfen der wässrigen oder alkoholischen Lösung, wobei braune Harztropfen hinterbleiben. Auch durch Fäulnis wird es rasch zerstört.

Von den beiden genauer bekannten Farbstoffen des Harns, dem *Urobilin* und dem *Indigblau*, unterscheidet sich also der neue Farbstoff wesentlich. Auch von den bis jetzt in pathologischen Harnen aufgefundenen Farbstoffen ist er verschieden. Die Eigenschaften eines von C. PRAT (Gazette medicale de Paris 1878. 49) im Harne aufgefundenen roten Farbstoffs, sowie die des vor kurzem von PLOSZ (Zeitschr. f. physiolog. Chem. 6. 504) beschriebenen sind durchaus von denen des Uroroseins verschieden. Die größte Ähnlichkeit dagegen hat das Urorosein mit den Rosanilinfarbstoffen. Fuchsin, das in stark verdünnten Lösungen die gleiche Nuance wie das Urorosein hat, gibt bekanntlich ebenfalls einen Absorptionsstreifen, der aber, wie wir uns überzeugt haben, ein wenig mehr nach dem Violett zu liegt. Käufliche Fuchsinulfonsäure dagegen zeigt in alkoholischer Lösung einen Absorptionsstreifen, dessen Lage genau die gleiche wie die des Uroroseins ist. Es unterliegt aber keinem Zweifel; schon wenn man die große Unbeständigkeit des Uroroseins berücksichtigt, daß die beiden Farbstoffe nicht identisch sind. Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, daß die Patienten, in deren Harne das Urorosein gefunden wurde, keinen fuchsinhaltigen Wein getrunken hatten. Wie überhaupt irgend ein Einfluß der Ernährung auf die Uroroseinbildung nicht zu ermitteln war. Manchmal verschwand es für einige Tage aus dem Harne ohne nachweisbaren Grund, worauf es wieder zum Vorschein kam.

Die Ähnlichkeit im chemischen Verhalten zwischen Urorosein und Rosanilin hat auch zu einer einfachen Methode, relativ konzentriertere Lösungen des Uroroseins darzustellen, geführt. Das Verfahren ist folgendes: 1—3 Liter des uroroseinhaltigen Harns werden auf dem Wasserbade in flachen Schalen rasch bis auf die Hälfte des ursprünglichen Volums verdunstet. Hierauf, wenn die Flüssigkeit auf etwa 30° erkaltet ist, mit Salz- oder auch verdünnter Schwefelsäure angesäuert und der rot gefärbte Harn mit entfetteter Wolle ausgefärbt. Um den Farbstoff auf der Faser zu fixieren, wird die salzsaure Harnlösung mit Natriumacetat im Überschusse versetzt. Die hierauf mit Wasser sorgfältig ausgewaschene Wolle wird an der Luft getrocknet und sodann mit absolutem Alkohol, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt worden, auf dem Wasserbade gekocht. Der säurehaltige Alkohol entzieht der Wolle den Farbstoff, und so erhielt man verhältnismäßig seine reinsten Lösungen; auch sind sie die haltbarsten, indem selbst nach Wochen, wenn auch die Lösung allmählich erblaßte, der charakteristische Absorptionsstreifen im Spektrum noch sichtbar war.

Das Urorosein, das durch seine Unbeständigkeit an das „Schrot“ erinnert, ist möglicherweise auch nur ein Zersetzungsprodukt aus dem Eiweiß, im Darmkanale durch eine nicht besonders häufig vorkommende Spaltpilzspezies gebildet. Gelegentlich der Untersuchung: „Über die Zersetzung der Gelatine und des Eiweißes bei der Fäulnis mit Pankreas“, hat NENCKI (77. 374) eine aromatische, dem Aldehyd-Collidin isomere Base isoliert. GAUTIER, der diese Base bei der Fäulnis des Fischfleisches ebenfalls erhielt, betrachtet sie als das *Ptomain* von SELMI. Es kann sein, daß diese Base, durch Fäulnis im Darmkanale entstanden, die Muttersubstanz des Uroroseins ist. Direkte Fütterungsversuche mit dem *Ptomain* werden zeigen, inwiefern diese Vermutung richtig ist. Auf alle Fälle lernen wir hier zu den Harnfarbstoffen, welche einerseits von der Galle, resp. dem Blutfarbstoff, andererseits vom Indol und Skatol herrühren, noch einen dritten kennen, der in seinen Eigenschaften von ihnen ganz verschieden und am nächsten den Rosanilinfarben verwandt

zu sein scheint. Zum Schlusse heben die Vff. die ausgezeichnete Eigenschaft des Amylalkohols, Farbstoffe aus dem Harn aufzunehmen, hervor. Nichts ist z. B. leichter, als das Urobilin durch Ansäuern des Harns, Schütteln mit Amylalkohol und nachherige spektroskopische Prüfung der amyalkoholischen Lösung nachzuweisen. Die meisten uroroseinhaltigen Harne, mit Amylalkohol extrahiert, zeigen deshalb im Spektrum, außer dem Streifen zwischen *D* und *E* noch den Urobilinstreifen. Sie haben so im ganz wasserhellen diabetischen Urin, nachdem er auf etwa ein Drittel des ursprünglichen Volums verdunstet, sodann mit Salzsäure angesäuert und mit Amylalkohol extrahiert wurde, die Gegenwart des Urobilins nachweisen können. (J. pr. Chem. 26. 333—36. Okt. 1882. Bern.)

W. Oechaner, Marcus und Pinet, Über die *physiologische Wirkung des Picolins*. Diese Base wirkt stark giftig, sie verlangsamt den Herzschlag, vermindert die Bewegungsthätigkeit und scheint auf das Zentralnervensystem zu wirken, obgleich mit geringerer Intensität als das Pyridin und β -Lutidin, welche sich mehr dem Nicotin nähern. (Bull. Par. 38. 547. 5. Dez. [10. Nov.] 1882. Paris, Soc. Chim.)

F. R. Schlagdenhauffen, Über den *Ursprung des Arsens und Lithiums in den schwefelhaltigen Mineralwässern*. (Journ. Pharm. Chim. [5.] 6. 457—63. Dez. 1882.)

Kleine Mitteilungen.

Wolframbronzen. Die Technik benutzt Wolframbronzen verschiedener Färbung: goldgelbe, rotgelbe, purpurrote, blaue, von denen die beiden ersteren in würfelförmlichen Formen krystallisieren, während die dritte Art teils in Würfeln, teils in formlosen Stücken, die letzte endlich in prismatischen Krystallen erhalten wird. Unter sonst gleichen Umständen werden, nach der „Pharm. Zeitung“, aus säureärmeren Gemischen die gelben, aus säurereicherer die beiden anderen Bronzen gewonnen. Dabei ist jedoch nicht nur die Zusammensetzung des Natriumwolframiats, sondern auch die Zinnmenge und die Schmelzdauer maßgebend, so daß man aus sehr sauren Gemischen bei Anwendung von viel Zinn und längerer Einwirkung gelbe Bronzen und andererseits aus schwach saurem Salz mit wenig Zinn bei kurz dauerndem Schmelzen solche von roter und selbst blauer Farbe erhalten kann. Ein Gemisch von zwei Mol. normalen Natriumwolframiats und einem Mol. Wolframsäureanhydrid zum Schmelzen erhitzt, das Zinn am besten in Form von Stanniol allmählich hinzugefügt und ein bis zwei Stunden im Fluß erhalten, gibt bei Anwendung von etwa 100 g Masse bis zu $\frac{1}{2}$ Zentimeter Kantenlänge besitzende Würfel von gelber oder rotgelber Bronze, deren Pulver hellbraun gefärbt erscheint und mit Wasser angerührt eine Flüssigkeit liefert, welche das Licht mit schön blauer Farbe durchscheinen läßt, während beispielsweise feine Pulver der roten Bronze, welche aus 10 Tln. kohlensaurem Natrium, 70 Tln. wolframsaurem Natrium und 20 Tln. Stanniol zusammengeschmolzen wird, mit Wasser angerührt, eine grün durchschimmernde Flüssigkeit gibt. Blaue Bronze endlich wird nach J. PHILIPP stets dann erhalten, wenn die Schmelzmischung mehr als drei Mol. Wolframsäure auf ein Mol. Natriumoxyd enthalten; wird das Schmelzprodukt wiederholt abwechselnd mit Salzsäure und kohlensaurem Natrium gekocht, so resultieren beträchtliche Mengen einer schön blauen Verbindung in prismatischen Krystallen, denen allerdings in den meisten Fällen noch vereinzelte rote und gelbe Würfel beigemischt sind. Übrigens können sämtliche durch Schmelzen mit Zinn dargestellte Wolframbronzen auch durch Elektrolyse der geschmolzenen sauren Wolframate erhalten werden, nur ist die Ausbeute bei Befolgung dieser Methode gering, letztere selbst daher unvorteilhaft. (Österr.-Ung. Montan-Ztg.; Pol. Not.-Bl. 37. 280—81.)

Bedingungen der Kohlenoxyd- und Kohlensäurebildung, von A. LEDEBUR. Die Frage, wird durch Verbrennen der Kohle bei hoher Temperatur Kohlensäure- oder Kohlenoxydgasbildung befördert? ist in letzter Zeit mehrfach Gegenstand der Erörterung gewesen. Unter anderen hat DÜREGE gelegentlich eines Vortrages im Aachener Ingenieurverein über „Wassergas“, in welchem er über die Frankfurter Versuche referiert, die von BUNTE gegebene Erklärung der Wassergasbildung dadurch bemängeln zu müssen geglaubt, daß er behauptet, „daß Kohlensäure sich aus Kohlen überhaupt nur bei sehr hoher Temperatur bilde“. Dem gegenüber spricht sich über diese Frage der Vf. folgendermaßen aus:

Wenn ein kohlenstoffhaltiger Brennstoff verbrannt wird, so spricht man von einer vollständigen Verbrennung, wenn die Verbrennungsgase keine brennbaren Bestandteile mehr enthalten, also aus Kohlensäure, Stickstoff und Wasserdampf bestehen. Diese vollständige Verbrennung kann nur bei einem Überschuß von Sauerstoff erreicht werden und wird durch eine hohe Temperatur im Verbrennungsraume befördert; je höher die letztere ist, ein desto geringerer Überschuß genügt im allgemeinen, die Verbrennung herbeizuführen. Diese im ganzen als richtig an-

zuerkennende Thatsache hat zu einem sehr verbreiteten Trugschlusse Veranlassung gegeben, daß nämlich hohe Temperatur ganz allgemein die Entstehung von Kohlensäure, niedrige Temperatur die Bildung von Kohlenoxyd befördere. Der erste Teil dieses Schlusses ist indes nur in dem Falle richtig, wo ein Sauerstoffüberschuß vorhanden ist, der zweite Teil bezüglich der Kohlenoxydgasbildung ist vollständig falsch.

Hohe Temperatur befördert die chemische Vereinigung von Kohle und Sauerstoff. Dieser Erfahrungssatz läßt eigentlich schon die Folgerung zu, daß, wenn die ausreichende Menge beider Körper zugegen ist, auch die hohe Temperatur die Bildung von Kohlenoxyd befördern müsse.

Das sind keineswegs rein theoretische Erwägungen, sondern Beobachtungen, die sich täglich anstellen lassen. STÖCKMANN fand z. B. bei einem kalt gehenden Generator 16 p. c. CO neben 12 p. c. CO₂, bei heiß gehenden 22 p. c. CO neben 7 p. c. CO₂. Ein ähnlicher Vorgang zeigt sich bei der Darstellung von Wassergas, wie aus den verschiedenen Mittheilungen von BUNSE über diesen Prozeß hervorgeht; je länger derselbe fortgesetzt wird, je mehr also der Generator abgekühlt wird, desto reichlicher wird die Kohlensäurebildung. Ganz ähnliche Vorgänge finden im Gestelle eines Eisenhohofens statt; auch hier läßt sich beobachten, daß, je höher die Temperatur ist, desto rascher und vollständiger der freie Sauerstoff nicht nur verschwindet, sondern mit Kohle sich zu Kohlenoxyd verbindet. Daher befördert Winderhitzung die Entstehung von Kohlenoxyd im Eisenhohofen. Wäre die gegenteilige Ansicht richtig, so könnte bei der stark oxydierenden Eigenschaft der Kohlensäure in hoher Temperatur heißer Wind nicht so, wie es wirklich der Fall ist, die Entstehung silicium- oder manganreicher Roheisensorten erleichtern. Überzeugender noch als diese Erwägungen dürfte ein Versuch LEDEBUR's, in welchem Kohlen bei verschiedenen Temperaturen geglüht und die Verbrennungsprodukte untersucht wurden, die Richtigkeit der Beobachtung vor Augen führen, daß bei Verbrennung in niedriger Temperatur Kohlensäure, in hoher Temperatur Kohlenoxyd entsteht.

Bei diesen Versuchen wurde — mit einer für Schlusfolgerungen auf die Praxis der Feuerungen etc. genügenden Genauigkeit und unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln — aus einem Gasometer mit atmosphärischer Luft ein an der Skala abgelesenes Volum von etwa 1 l durch ein Verbrennungsrohr mit glühenden Holzkohlenstücken bei verschiedenen Temperaturen hindurchgeführt. Das durch Gas erhitzte Verbrennungsrohr war für Kirschrothglut von Glas und wurde für Gelbglut mit einem Porzellanrohre vertauscht. Hinter diesem Verbrennungsrohre befand sich ein Kaliapparat zur Bestimmung der Kohlensäure und dahinter zur direkten Bestimmung des Kohlenoxydes noch ein Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd und ein zweiter Kaliapparat.

Der Gehalt an Kohlensäure und Kohlenoxyd variierte bei verschiedenen Temperaturen in folgender, definitiv entscheidender Weise:

		Kohlensäure	Kohlenoxyd
Unter Zinkschmelzhitze	ca. 350°C.	78,6 p. c.	21,4 p. c.
Bei Zinkschmelzhitze	„ 440°C.	72,4 „	27,6 „
Noch dunkle Rothglut	„ 520°C.	71,4 „	28,6 „
Anfangende Kirschrothglut	„ 700°C.	62,6 „	37,4 „
Gelbglut	„ 1100°C.	1,3 „	98,7 „

(Stahl und Eisen; Journ. f. Gasbel.; D. Ind.-Ztg. 1882. 498—99.)

Mittel zur Untersuchung von verfälschtem Portlandcement. 1. *Verfälschung mittels Hohofenschlacke.* Man schütte in ein Glas 5 g (etwa einen Theelöffel voll) Cement und gieße 50 g (ca. $\frac{1}{20}$ l) verdünnte Salzsäure (1 Th. reine Salzsäure und 4 Th. Wasser) auf. Damit keine Cementtheilchen am Boden des Glases haften bleiben, muß die Mischung mit einem Glas- oder Holzstäbchen umgerührt werden. Reiner Cement giebt hierbei eine gelb gefärbte Lösung, ohne daß die Flüssigkeit erheblich trübe wird. Wird dagegen die Flüssigkeit von suspendiertem Schwefel stark getrübt (milchig), während gleichzeitig die Gelbfärbung verschwindet und ein starker Geruch nach Schwefelwasserstoff (wie nach faulen Eiern) auftritt, so läßt dies auf Zusatz von Hohofenschlacke schließen. — 2. *Verfälschung mittels gemahlenem Kalkstein und Kreide.* Man verfährt wie oben mit Cement und Salzsäure in derselben Proportion. Findet bei dem Aufgusse ein Aufbrausen statt, so läßt dies auf einen Zusatz von gemahlenem Kalkstein oder Kreide schließen. Je stärker und länger andauernd das Aufbrausen auftritt, desto größer ist der Zusatz. Unverfälschter Cement wird nicht aufbrausen, da kein kohlenaurer Kalk darin enthalten ist. (Schweizer Gewerbebl.; Ind.-Bl. 20. 14.)

Produktion der Bergwerke und Salinen in Bayern im Jahre 1880--1881.

Produkte	1880		1881	
	Menge t	Wert M	Menge t	Wert M
I. Bergwerke.				
A. Vorbehaltene Mineralien.				
1. Steinkohlen	529 079,200	4 639 863	494 287,300	4 304 361
2. Braunkohlen	15 834,300	65 456	16 642,000	62 502
3. Eisenerze	73 560,040	358 807	75 580,700	360 776
4. Zink- und Bleierze . .	280,000	26 800	766,934	80 328
5. Kupfererze	—	—	2,850	1 354
6. Gold- und Silbererze .	—	—	—	—
7. Zinnerze	—	—	—	—
8. Quecksilbererze . . .	—	—	—	—
9. Antimonerze	7,500	1 500	11,715	3 702
10. Manganerze	85,000	340	70,000	280
11. Schwefelkies	1 276,000	12 370	988,000	11 848
12. Steinsalz	792,350	20 074	860,000	21 818
Sa. I. A.	620 914,390	5 125 210	589 209,499	4 846 969
B. Nicht vorbehaltene Mineralien.				
1. Graphit	1 450,400	153 314	1 551,200	135 772
2. Ocker- und Farberde . .	3 063,000	39 559	3 740,000	122 025
3. Porzellanerde	6 732,000	116 552	11 023,000	132 806
4. Thonerde, feuerfeste . .	63 996,500	640 723	59 416,700	529 761
5. Speckstein	531,150	21 868	652,000	35 078
6. Flussspat	1 795,000	18 848	1 166,000	12 243
7. Schwerspat	2 559,000	21 050	1 470,000	11 832
8. Feldspat	480,000	4 800	426,000	4 260
9. Dach- und Tafelschiefer .	1 083,900	26 108	1 093,000	27 573
10. Cementmergel	25 977,750	325 792	66 522,800	193 568
11. Schmirgel	80,000	2 577	71,000	2 786
12. Gips	39 382,500	76 030	45 228,918	100 566
13. Kalksteine	155 683,200	156 365	120 931,300	113 743
14. Sandsteine	14 196,220	46 357	12 295,180	40 376
15. Wetzsteine	137,870	78 779	169,950	81 375
16. Basalt etc. . . .	58 882,500	276 154	70 868,000	338 107
17. Granit	106 995,500	1 281 892	142 991,000	1 471 093
18. Melaphyr	88 751,000	368 316	69 132,000	374 004
19. Bodenbelegsteine . . .	22 803,000	421 530	32 881,000	528 558
20. Lithographiesteine . .	5 382,000	753 480	7 925,000	1 109 500
21. Quarzsand	23 628,000	106 832	31 330,000	129 260
22. Waschgold	0,111 Zpfd.	145	0,2495 Zpfd.	326
Sa. I. B.	623 590,490 0,111 Zpfd.	4 937 071	680 884,040 0,2495 Zpfd.	5 494 612
II. Salinen.				
Kochsalz	44 679,137	1 885 523	44 384,019	1 961 009

(B.- und H.-Z. 41. 561. 1882.)

Über das Anlassen der Instrumente, von DUNN. Es existieren verschiedene Methoden, um ein Instrument zu härten. Gewöhnlich bringt man es in der Flamme zur Rotglut und löschet es in Harz, in Quecksilber, in Cyankalium, in Blei oder Öl ab. Man weiß, das

Instrument muß bis zu einem Punkte erhitzt werden, den man dunkelrot oder kirschrot nennt. Der Vf. macht darauf aufmerksam, daß, auch abgesehen von der Farbenblindheit, nicht zwei Personen genau über den Punkt, wenn sie die Farbe kirschrot nennen, übereinstimmen, und daß hierin ein paar Momente mehr oder weniger 10—20° Unterschied ausmachen. Er schlägt folgendes Verfahren für das Anlassen der Instrumente vor. Eine Legierung von 1 Tl. Zinn auf 2 Tle. Blei schmilzt bei 441° F. oder 232,7° C.; dies ist gerade die rechte Temperatur, um kleine Instrumente anzulassen. Eine Legierung von 3 Tln. Blei, 1 Tl. Zinn schmilzt bei 482° F. gleich 250° C., eine Temperatur, welche eine weichere Härtung ergibt. Nimmt man 4 Tle. Blei und 1 Tl. Zinn, so schmilzt die Legierung bei 500° F. gleich 260° C. Die richtige Temperatur für das Anlassen der kleinen Bohrer, Exkavatoren etc. ist aber die der ersten Legierung. Man legt von der betreffenden Legierung ein erbsengroßes Stückchen in eine eiserne Schale und füllt dieselbe mit Öl. Nachdem man alsdann das Instrument gehärtet hat, taucht man die Spitze des Instrumentes, welches man anlassen will, in das Öl und setzt das Ganze der Flamme einer Lampe aus; das Öl erhitzt sich schließlic, und, wenn es die Temperatur von 232° C. erreicht, schmilzt die kleine Metallkugel. Dies ist der Moment, um das Instrument herauszunehmen. Ein Irrtum ist hiernach ausgeschlossen. Wenn man das Gefäß entsprechend wählt, kann man auch zehn, zwanzig Instrumente zugleich anlassen und hat die Sicherheit, daß sie alle genau dieselbe gleichmäßige Härtung erhalten haben. Die kleine Metallkugel ist natürlich beständig zu gebrauchen. (Ind.-Bl. 20. 21.)

Patente: C. HESSEL, Kilburn. *Fabrikation von Wasserstoff. Injektion eines Gemenges von Wasserdampf mit Kohlenwasserstoffen in glühenden Retorten oder Überhitzen und Absorption der gebildeten Kohlensäure durch Wasser.* (E. P. 3584. 3. Sept. 1880.) — A. HIRSCH u. Co., Kassel. *Verfahren, Stübe aus federhartem Stahl mit einem gegen Säuren, Alkalien, Chlor und Wasserdämpfe schützenden Überzuge zu versehen.* (D. P. 14456. 14. Jan. 1881.) — J. A. KENDALL, London. *Fabrikation von Benzolderivaten. Einleiten von Steinkohlengas in salpetrige Säure.* (E. P. 5429. 24. Dez. 1880.) — F. LAUTERBORN, Langenbrücken, Baden. *Darstellung von Aluminium durch Reduktion von Schwefelaluminium durch Eisen.* (D. P. 14495. 14. Aug. 1880.) — LEHNER, Diefen a. Ammersee. *Gummiersatzmittel bei der Bronzefabrikation. Verreiben der Bronze farben nicht mit Gummilösung, sondern mit einer Lösung von Dextrin mit etwas Alaun.* (D. P. 14953. 14. Dez. 1880.)

Inhalt: Baumert, G., Verhalten des Lupinins zu wasserentziehenden Agenzien 65. — Corenwinder, B., Zuckerrüben 74. — Dunn, Das Anlassen der Instrumente 79. — Dupetit, G., Giftige Subst der essbaren Pilze 73. — Eijkman, J. F., Giftiges Prinzip von *Andromeda Japonica* Thunb. 72. — Fischer, E., Caffein, Theobromin, Xanthin und Guanin 66. — Gayon, U., und G. Dupetit, Umwandl der Nitate in Nitrte 73. — Giutl, W., und F. Reinitzer, Blätter von *Fraxinus excelsior* 73. — Griffiths, A. B., Guanotager in Australien 75. — Hessel, C., Fabrikation von Wasserstoff 80. — Hirsch, A., und Co., Überzug für Stahl 80. — Hoogewerff, S., und W. A. van Dorp, Chinolin aus Steinkohlenteer und aus den Chinaalkaloiden 69. — Kendall, J. A., Fabrikation von Benzolderivaten 80. — Koenig, W. O. de, Basische Pyridinderivate des Cinchonins 70. — Lauterborn, F., Darst. von Aluminium 80. — Ledebur, A., Kohlenoxyd- und Kohlensäurebildung 77. — Lehner, Gummiersatzmittel bei der Bronzefabrikation 80. — Leplay, H., Weiße schlesische Zuckerrübe 73; Über Mais 73. — Mittel zur Untersuchung von verfälschtem Portlandcement 78. — Nencki, M., und N. Sieber, Urorosein 75. — Oechsner, W., Höhere Fraktionen des rohen Chinolins aus Brucin und Cinchonin 65. — Oechsner, W., Marcus und Pinet, Physiologische Wirkung des Picolins 77. — Plugge, P. C., *Andromedotoxin* 72. — Produktion der Bergwerke und Salinen im Bayerschen Staate im den Jahren 1880 bis 1881 79. — Renard, A., Destillationsprodd. d. Kolophoniums 72. — Reynolds, J. E., Wachstum von *Nicotiana glauca* 74. — Ritthausen, H., Verb. des Conglutins aus Lupinensamen zu Salzlösungen 71; Eiweißkörper der Pfirsichkerne und der Preßrückstände aus Sesamsamen 71. — Schlagdenhauffen, F. R., Ursprung von Arsen und Lithium in den schwefelhaltigen Mineralwässern 77. — Smith, W., und G. W. Davis, Vollständige Chlorierung des Chinolins 66. — Toms, Über Heu und das Aufbewahren dess. im Silo 75. — Tykociner, H., Spez. Drehungsvermögen von Alkaloiden 71. — Weidel, H., und K. Hazura, Cinchonin 70. — Wolframbronzen 77.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Erscheint wöchentlich, der
Jahrgang mit 6-8 Tafeln,
Sach- und Namen-Register,
nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs
ist 30 Mark. Durch alle
Buchhandlungen und Post-
anstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

↳ Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

D. Gernex, Untersuchungen über die Erstarrungsdauer überschmolzener Körper. Die Erstarrung eines überschmolzenen Körpers ist von einer Wärmeentwicklung begleitet, wodurch die Temperatur der benachbarten Schichten erhöht wird. Die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Erstarrung fortpflanzt, hängt demnach von dieser Schmelzwärme und von der spezifischen Wärme des Körpers ab. Wenn man sie genau bestimmen will, muß man sich so gut als möglich dem idealen Falle nähern, welchem ein unendlich dünner Flüssigkeitsfaden entspricht. Die Versuche sind daher so einzurichten, daß man die zu untersuchende Flüssigkeit in enge cylindrische Röhren einschließt. Der Vf. fand, daß in Röhren von 2,7 mm Durchmesser jener Fehler vernachlässigt werden kann, nicht aber in weiteren Röhren, indem die Erstarrungsdauer mit dem Röhrendurchmesser zunimmt. Der Vf. wendet Röhren von 1,4–2,7 mm an, deren Wandstärke 0,2 mm nicht überschreitet. Unter diesen Umständen konnte sich rasch ein Temperaturgleichgewicht zwischen dem geschmolzenen Körper und dem umgebenden Mittel herstellen. Den Röhren gab er eine U-form, um die Enden der Flüssigkeitssäule nahe bei einander zu haben. Die Versuche wurden mit *Phosphor* ausgeführt, von welchem man eine Säule von 0,60 bis 0,70 m Länge in die Röhren hineinbrachte. Die Röhren wurden 15–30 Minuten in ein Bad getaucht, dessen Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes lag. Hierauf brachte man sie in Wasser, welches man durch einen raschen Luftstrom in Bewegung und dadurch die Temperatur konstant unterhalb des Schmelzpunktes erhielt. Die Erstarrung wurde schließendlich, nachdem die Röhren längere Zeit, mitunter länger als eine Stunde in dem Bade gelassen waren, dadurch bewirkt, daß man die mit Wasser bedeckte Oberfläche des geschmolzenen Phosphors mit einer Kapillarröhre berührte, aus der ein kleiner Faden von festem Phosphor herausragte. Die Zeit der Berührung wurde mittels eines Chronometers bestimmt. Die Erstarrung pflanzte sich rasch durch die ganze Flüssigkeitssäule fort und man konnte ihrem Gange gut folgen, weil der geschmolzene, sehr klare Phosphor im Augenblicke der Erstarrung opak wird. Das Ende der Erscheinung wurde ebenfalls durch das Chronometer bestimmt. In dieser Weise konnte der Versuch ausgeführt werden, wenn der Phosphor etwa 3–4° unter seinem Schmelzpunkte abgekühlt war; für niedrigere Temperaturen aber genügt diese Methode der Messung nicht, da die Erstarrungsdauer dann zu kurz wird; sie dauerte bei 39° 6,26 Sekunden und bei 33° nur 1,59 Sekunden für eine Flüssigkeitssäule von 1 m Länge. Für die Messungen unter diesen Umständen wurde ein besonderer Chronograph konstruiert, welcher seine Angaben automatisch bewirkte.

Zuerst ergab sich aus diesen Versuchen, daß in derselben Röhre die Erstarrungsdauer für gleiche Längen der Flüssigkeitssäule konstant ist; der Gang der Erscheinung ist also gleichmäßig und man kann als *Erstarrungsgeschwindigkeit* die Länge der Flüssigkeitssäule bezeichnen, welche während einer Sekunde erstarrt.

Man kann sich die Frage stellen, ob diese Erstarrungsgeschwindigkeit in sehr engen Röhren mit der Temperatur, bis zu welcher der Phosphor vorher erhitzt war variiert, oder ob sie davon unabhängig ist.

Es ist von vorn herein nicht evident, daß die isomere Umwandlung, welche der Phosphor schon unterhalb 200° zu erleiden beginnt, und welche ihn opaleszierend macht, die thermischen Konstanten des Phosphors nicht derart modifizieren kann, daß die Erstarrungsdauer dadurch eine Veränderung erleide. Der Versuch hat aber gezeigt, daß eine derartige Modifikation keinen Einfluß auf die Erscheinung hat. Der Phosphor zeigte, wenn er auf 100 , 140 , 200 und selbst 215° erhitzt wurde, ein anderes Verhalten, als wenn die Erhitzung eben nur ein paar Grade über den Schmelzpunkt gesteigert wurde. Ebenso wenig änderte sich die Erstarrungsdauer durch die Zahl und die Dauer der Operationen, denen dieselbe Menge Phosphor unterworfen wurde.

Aus folgenden Zahlen ergibt sich der Einfluß der Abkühlungstemperatur des überschmolzenen Phosphors bezogen auf den Schmelzpunkt $44,2^{\circ}$:

Temperatur	Erstarrungs- geschwindig- keit mm	Temperatur	Erstarrungs- geschwindig- keit mm	Temperatur	Erstarrungs- geschwindig- keit mm	Temperatur	Erstarrungs- geschwindig- keit mm
43,8	1,16	41,4	56,9	37,3	289,85	31,2	675,7
43,55	2,63	40,6	88,3	36,0	353,35	29,0	800,0
42,9	8,78	39,0	159,7	34,2	538,9	27,4	952,4
42,1	24,1	38,0	243,1	33,0	628,9	24,9	1030,9

Die Kurve, welche man aus diesen Daten konstruieren kann, wenn man die Temperaturen als Abscissen und die Erstarrungsgeschwindigkeit als Ordinaten nimmt, hat als Asymptoten die Temperaturaxe und die Ordinate, welche der Temperatur $44,2^{\circ}$ entspricht. Dies Resultat war vorauszusehen. Der Vf. lenkt die Aufmerksamkeit nur auf den absoluten Wert der Erstarrungsgeschwindigkeit, welche z. B. 10° unterhalb des Schmelzpunktes $531,9$ mm beträgt und $19,3^{\circ}$ unter dem Schmelzpunkte 1 m in der Sekunde überschreitet.

In einer folgenden Arbeit wird der Vf. Mitteilungen über die Erstarrungsgeschwindigkeit des überschmolzenen Schwefels machen, wodurch er zu der Entdeckung einer dritten kristallisierten Varietät dieser Substanz gelangt ist. (C. r. 95. 1278—80. [18.* Dezbr.] 1882.)

Mallard und Le Chatelier, Über die momentanen Drucke, welche durch die Verbrennung von Gasgemengen hervorgebracht werden. Nachdem die Vff. in ihrer letzten Arbeit (82. 738) durch photographische Aufnahmen gezeigt haben, daß sich bei der Explosion von Gasgemengen ein ganz enormer Druck, welcher indes nur eine äußerst kurze Dauer (einige Millionstelsekunden) hat, entwickelt, geben sie jetzt Mitteilungen über neue Versuche, welche angestellt wurden zuerst in der Absicht, um den sich in geschlossenen Gefäßen unter den genannten Umständen entwickelnden Druck zu messen. Die außerordentlich kurze Dauer gestattet indessen keine genaue Messung. Ein Druck von 100 Atmosphären, welcher während einer Millionstelsekunde auf einen beweglichen, 1 g schweren Kolben von 1 qcm Oberfläche wirkt, vermag dem letzteren kaum eine Bewegung von $0,0005$ mm mitzuteilen. (C. r. 95. 1352—55. [26.*] Dez. 1882.)

Isambert, Über das Ammoniumdisulphhydrat. Da es dem Vf. nicht gelungen war, auf experimentellem Wege die Konstitution des Dampfes des Ammoniumdisulphhydrates bei Gegenwart anderer Verbindungen festzustellen, so hat er jetzt die Frage durch eine Untersuchung der physikalischen Eigenschaften dieses Dampfes zu lösen versucht. Läßt man den Dampf durch eine wohl getrocknete poröse Porzellanröhre diffundieren, so findet man, daß in dem ausgetretenen Gase das Ammoniak im Überschusse ist, woraus sich zum mindesten eine partielle Zersetzung des Dampfes ergibt; es ist aber unmöglich, auf diese Weise den Grad der Zersetzung festzustellen. Es wurde deshalb weiter versucht, die Zusammendrückbarkeit des Gases in der Nähe seines Sättigungspunktes zu bestimmen. Die Versuche wurden zwischen 35 und 40° ausgeführt und zwar bei einem Drucke von $0,720$ bis $1,030$ m. Die gradierte Röhre, welche den nicht gesättigten Dampf enthielt, wurde auf eine konstante Temperatur erhitzt. Die Drucke konnten durch eine Manometerröhre gemessen werden. Die gradierte Röhre hatte eine solche Weite, daß 1 cm eine Länge von 5 mm einnahm, und die Bestimmung des Gasvolums geschah, indem man die Entfernung des Quecksilberpiegels von dem letzten Teilstriche maß. Der Ablesungsfehler betrug nicht mehr als $0,1$ — $0,2$ mm, und demnach war der Fehler in der Bestimmung des Gasvolums höchstens $0,02$ — $0,04$ cmm. Der Versuch hat gezeigt, daß die Schwankungen des auf Null reduzierten Volums, wenn die Beobachtungen bei demselben Drucke und

bei nahe gelegenen Temperaturen, aber in Zwischenräumen von mehreren Tagen ausgeführt wurden, höchstens 0,03—0,04 ccm erreichten, während das gemessene Volum 38,56 ccm betrug. Dasselbe entspricht einem relativen Fehler von $\frac{1}{1000}$.

Die Versuche von REGNAULT haben für Druckunterschiede von 1—2 Atmosphären $\frac{P_0 V_0}{P V} = 1,01083$ für Schwefelwasserstoff, und 1,01881 für Ammoniakgas ergeben; es würde sich hieraus für ein Gemenge der beiden Gase zu gleichen Volumen ein Wert ergeben, welcher etwas geringer als der Mittelwert 1,01482 ist, denn da der eigene Druck eines jeden Gases auf die Hälfte seines Wertes reduziert wird, so nähert sich das Verhältnis $\frac{P_0 V_0}{P V}$ der Einheit und wird kleiner. Die Versuche von AMAGAT haben gezeigt, daß dieses Verhältnis mit der Temperatur rasch abnimmt; für schweflige Säure wurde es bei 15° gleich 1,0185 und bei 50° gleich 1,011 gefunden. Nimmt man an, daß diese Gesetze allgemein sind und auch für Schwefelwasserstoff und Ammoniak gelten, so würde der Koeffizient bei 40° ungefähr 1,01 sein. Andererseits haben die zahlreichen Versuche von BINEAU, REGNAULT etc., sowie die von HERWIG ergeben, daß für kondensierbare Dämpfe in der Nähe des Sättigungspunktes das Verhältnis rasch wächst und 1,1 übersteigt. Es folgt aus den zahlreichen Messungen, welche der Vf. zur Bestimmung des Kompressionsgesetzes der Dämpfe des Ammoniumdisulphhydrates ausgeführt hat, daß das Verhältnis $\frac{P_0 V_0}{P V}$ zwischen 1,007 und 1,008 schwankt, selbst wenn der Druck seinen

Maximalwert nicht erreicht hat. Der Dampf verhält sich also wie ein Gemenge der beiden Gase, ohne daß man die Existenz einer wahrnehmbaren Menge unzersetzten Disulphhydrates annehmen kann. Der Vf. schließt aus diesen Versuchen, daß im Einklang mit der Meinung verschiedener Chemiker das Ammoniumdisulphhydrat beim Verdampfen in Schwefelwasserstoff und Ammoniak zersetzt wird. Die Versuche über die Einwirkung eines Überschusses der Komponenten geben sodann das Gesetz der Zersetzung dieser Art von Verbindungen. Bei einer gegebenen Temperatur hört die Zersetzung im Vakuum oder in einem unwirksamen Gase bei einem gewissen Drucke P der Gascomponenten auf. Dieses Gleichgewicht, welches der Maximalspannung entspricht, kann entweder durch den Druck gleicher Volume beider Gase oder durch die Wirkung verschiedener Volume ersetzt werden, wenn eines der Gase in genügendem Überschusse ist, um durch seinen Druck die Wirkung des anderen zu ersetzen. Bei derselben Temperatur wächst der Gesamtdruck, wie die Spannung der freien Gase zunimmt; wenn P die Maximalspannung des Sulphhydrates bei einer gewissen Temperatur und h der Druck des überschüssigen freien Gases ist, so wird der Gesamtdruck des Gasgemenges $P' = \sqrt{P^2 + h^2}$, eine Formel, welche sich leicht geometrisch darstellen läßt.

Der Vf. hat diese Versuche noch durch Messung der Verdampfungswärme des Ammoniumdisulphhydrates bei Temperaturen zwischen 27 und 132° und bei verschiedenem Drucke ergänzt. Die Resultate nähern sich der Zahl 23 cal, welche BERTHELOT für die Bildungswärme des festen Ammoniumdisulphhydrates aus seinen Elementen in gasförmigem Zustande erhalten hat. Die direkte Erzeugung des Sulphhydrates oder die Kondensation seines Dampfes geben also die gleiche Zahl von Kalorien. Läßt man in einen Apparat, welcher ähnlich wie der von BERTHELOT zum Studium des Chloralhydrates benutzte ist, die beiden Gase Schwefelwasserstoff und Ammoniak bei 33° eintreten, so daß keine Kondensation stattfindet, so wird auch keine Temperaturerhöhung beobachtet, was sehr leicht erklärlich ist, wenn sich beide Gase bei dieser Temperatur und bei gewöhnlichem Drucke nicht verbinden. Auch diese Versuche unterstützen also die Hypothese von einer vollständigen Zersetzung des Disulphhydratdampfes in der Wärme. (C. r. 95. 1355—58. [26.*] Dez. 1882.)

H. Kolbe, Begründung meiner Urteile über Ad. Baeyer's wissenschaftliche Qualifikation. (Journ. prakt. Chem. 26. 308—23. Okt. 1882.)

* Nennt man x und y die Drucke der beiden Gase, so hat man $x + y = P'$ und $xy = \frac{P^2}{4}$. Führt man freies Gas vom Drucke h ein, so hat man $y = x + h$ oder $x^2 + hx = \frac{P^2}{4}$ und $2x = -h + \sqrt{P^2 + h^2}$; der Gesamtdruck $x + y$ oder $2x + h$ ist also $P' = \sqrt{P^2 + h^2}$.

4. Organische Chemie.

L. Aronstein, Über die *Umwandlung des Propylbromids in Isopropylbromid durch Wärme*. Diese Umwandlung findet, wie der Vf. gezeigt hat (81. 311) bei 280° in geschlossenen Röhren statt. Nimmt man nach der Theorie der Dissociation an, daß die Zahl der dissociierten Moleküle für eine gegebene Temperatur konstant bleibt, aber daß fortwährend eine Wiedervereinigung der dissociierten Moleküle und eine Dissociation anderer Moleküle stattfindet, und zwar in bestimmten und gleichbleibenden Verhältnissen, so läßt sich voraussetzen, daß, wenn man das Propylbromid hinreichend lange der Dissociationstemperatur aussetzt, eine vollständige Umwandlung in Isopropylbromid stattfindet. Es kam dem Vf. darauf an, diese Annahme durch neuere Untersuchungen zu prüfen, allein die Resultate dieser neuen Versuche haben seinen Erwartungen nicht entsprochen. In der That konnte er sich überzeugen, daß nach 20 stündigem Erhitzen des Propylbromides eine noch weiter fortgesetzte Erhitzung keinen Einfluss mehr ausübte. Die Reaktion ist niemals vollständig, selbst dann nicht, wenn man 100 Stunden hintereinander erhitzt. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 1. 134—42. Okt. [25. Mai] 1882. Breda.)

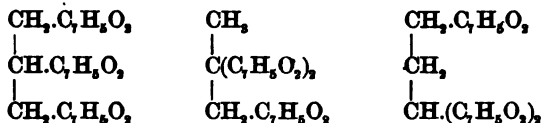
A. P. N. Franchimont, Über die *Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Epichlorhydrin*. Der Vf. beabsichtigte, mit Hilfe der hier zu beschreibenden Reaktionen das Monochlordiacetin des Glycerins darzustellen, welches das Chlor an der ersten Stelle enthält. Nach TRUCHOT entsteht dieser Körper leicht, wenn man Epichlorhydrin mit Essigsäureanhydrid auf 180° in einem geschlossenen Gefäß vier Stunden lang erhitzt. Er siedet bei 245° bei einem Druck von 740 mm. TRUCHOT sagt nichts näheres über die relativen Mengen, in welchen er beide Körper aufeinander einwirken ließ, und gibt auch nicht an, ob der Siedepunkt nach der Regel von KOPF korrigiert worden ist. Der Vf. brachte gleiche Moleküle unter den von TRUCHOT angegebenen Bedingungen zur Reaktion. Durch Destillation des Produktes erhielt er zuerst eine ziemlich beträchtliche Menge zwischen 240 und 250°; die Analyse ergab etwas weniger Chlor als die Theorie für das Monochlordiacetin verlangt, und da er den Körper sehr rein haben wollte, so setzte er die Rektifikation fort. Bei jeder Destillation verminderte sich die Fraktion 240—230°, während eine der tiefer siedenden und ebenso auch die höher siedende sich vermehrte. Nach 13 Destillationen war die Fraktion 185—195°, ebenso die von 255—265° ziemlich bedeutend geworden. Aus letzterer gewann er ein Produkt, welches zwischen 258—260° übergang. Es enthielt noch sehr wenig Chlor, dagegen war der Chlorgehalt der Fraktion 188—190°, etwas höher als die Theorie für das Dichlormonoacetin verlangt. Es war also möglich, obgleich die Fraktion 244—246° keine genauen Zahlen gab, ein Gemenge der beiden Körper zu erhalten, welches genau die Zusammensetzung des Monochlordiacetins besaß. Die Siedepunkte und die Chlorbestimmungen deuten auf die Bildung des Triacetins und des Dichlormonoacetins hin, es ist aber schwer, wenn nicht unmöglich, durch die fraktionierte Destillation beide in reinem Zustande zu erhalten. Zu derselben Zeit studierte P. VAN ROMBURGH eine ähnliche Reaktion des Benzoylanhydrids, und es gelang ihm, das Tribenzoicin darzustellen, welches leicht in reinem Zustande erhalten werden konnte (siehe folgende Mitteilung), wodurch es scheint, daß die Reaktion der Anhydride auf das Epichlorhydrin nicht so einfach ist, als man bisher angenommen hat. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 1. 43—45. 1882.)

P. van Romburgh, *Einwirkung des Benzoessäureanhydrids auf Epichlorhydrin*. In der Hoffnung, den vieratomigen Alkohol, $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, zu erhalten, dessen Anhydrid sich nach den Versuchen von STEIN (Ber. Chem. Ges. 10. 526) und HANRIOT (Bull. Par. 32. 552) durch Einwirkung von Natrium auf Epichlorhydrin zu bilden scheint, ließ der Vf. Natrium auf den Benzoyläther des primären Monochlorhydrins einwirken, um dann den sich daraus bildenden Benzoyläther zu verseifen. Nach TRUCHOT entsteht der analoge Acetyläther durch Erhitzen von Epichlorhydrin mit Essigsäureanhydrid auf 180°, und es erschien demnach möglich, durch Anwendung von Benzoessäureanhydrid das Monochlordibenzoicin des Glycerins zu erhalten.

Mischt man Epichlorhydrin und Benzoessäureanhydrid in molekularen Mengen, so löst sich letzteres leicht unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung, und man erhält eine farblose, ziemlich bewegliche Flüssigkeit. Erhitzt man das Gemenge 7—10 Stunden lang in geschlossenen Röhren, so wird es sehr dick und etwas gelblich gefärbt. Beim Öffnen der Röhren wurde kein Druck beobachtet. Der Inhalt wurde im Vakuum auf 190° erhitzt, um die letzten Spuren von Epichlorhydrin zu verjagen, allein diese Behandlung erwies sich als überflüssig. Die Versuche, das Produkt im Vakuum zu destillieren, schlugen fehl. Es scheint, daß bei 250° Zersetzung der Substanz unter Bildung von Benzoylchlorid stattfindet. Wenn das Produkt einige Zeit der Ruhe überlassen bleibt, so scheiden sich daraus Krystalle, und zuletzt verwandelt sich das Ganze in eine von einer dicken

Flüssigkeit durchtränkte Krystallmasse. Durch Umkrystallisieren aus Äther erhielt man die Krystalle farblos mit dem Schmelzpunkt 70° . Diese Krystalle enthielten noch Chlor, aber durch wiederholtes Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhielt man den Körper frei von Chlor mit dem Schmelzpunkt 74° (nicht korr.). Man kann ihn auch aus Benzol und Aceton krystallisieren, doch muß man diese Operation stets mehrmals wiederholen. Nach der Analyse ist die Formel: $C_{15}H_{10}O_3$. Dieser Körper zersetzt sich leicht unter dem Einfluß einer alkoholischen Kalilösung, und hierdurch gelingt es leicht, den Benzoesäuregehalt zu bestimmen. Die Resultate stimmen sehr gut mit der Formel: $C_3H_5(C_6H_5O_2)_3$.

Es konnte demnach ein *Tribenzoicin* des Glycerins oder ein damit isomerer Körper vorliegen, welcher durch intermolekulare Umlagerung gebildet und dann von dem Aceton oder dem Propylaldehyd abzuleiten sein würde:

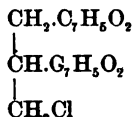


Von diesen drei Körpern ist nur der erste, nämlich das normale Tribenzoicin bekannt. Es ist von BERTHELOT in seiner Arbeit über die Synthese der fetten Körper beschrieben (Ann. Chim. Phys. [3.] 41. 293). Er erhielt es, indem er das Monobenzoicin mit einem Überschuß von Benzoesäure bei 250° erhitzte, in Form von kleinen, weißen, sehr voluminösen, neutralen, fettig anzufühlenden, leicht schmelzenden Nadeln, welche mit Salzsäure Benzoeäther geben. Diese Beschreibung reicht nicht hin, um die Identität des Körpers mit dem vom Vf. erhaltenen darzuthun und letzterer untersuchte deshalb die Verseifungsprodukte. Ein qualitativer Versuch zeigte, daß neben der Benzoesäure ein dickflüssiger Körper von sehr süßem Geschmacke entsteht, welcher durch Erhitzen mit Kaliumpyrosulfat Akrolein giebt, also Glycerin ist. Auch die quantitative Bestimmung des letzteren ließ keinen Zweifel, daß wirklich das *Tribenzoicin des Glycerins* vorlag. Es bildet schöne farblose Nadeln, welche bei 74° schmelzen und sich über 250° zersetzen; es ist sehr löslich in Äther, Benzol, Aceton, Chloroform und siedendem Alkohol, viel weniger löslich in kaltem Alkohol und Petroleumäther; spez. Gewicht 1,228 bei 12° . Der Körper ist optisch inaktiv. Er wird durch Wasser und wässrige Kalilösung selbst bei starkem Erhitzen nur schwer angegriffen.

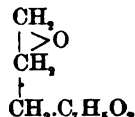
Der Vf. hat das Tribenzoicin noch auf andere Weise dargestellt und die Produkte miteinander verglichen. Zuerst wurden 2 g Glycerin und 16 g Benzoesäureanhydrid (1 Mol. zu 3 Mol.) 16 Stunden lang auf 200° erhitzt. Das Gemenge, welches bei 50° zwei Flüssigkeitsschichten bildete, erstarrte nach der Reaktion schon über 100° wegen der gebildeten Benzoesäure. Der Inhalt der Röhre wurde in Alkohol gelöst und mit einer wässrigen Lösung von Kaliumcarbonat neutralisiert. Es schied sich daraus eine krystallinische Schicht ab, welche noch einige Male mit schwacher Kalilauge gewaschen und dann unter Wasser geschmolzen wurde. Durch Abkühlen erhielt man eine ziemlich harte Masse im Gewichte von etwa 9 g, woraus folgt, daß die Reaktion vollständig war und die theoretische Ausbeute giebt. Durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol bilden sich von neuem schöne, weiße, glänzende, bei 74° schmelzende Nadeln.

Hierauf bereitete der Vf. das Tribenzoicin nach der Methode von BERTHELOT mit dem Unterschiede, daß er zuvor das Monobenzoicin nicht abschied. Er erhitzte demnach 4 g Glycerin mit seinem 20fachen Gewichte Benzoesäure 16 Stunden lang auf 200° und dann nochmals 24 Stunden auf 270° in einer geschlossenen Röhre. Nach dieser Zeit wurde die Masse, welche braun gefärbt war, mit einer Lösung von Kaliumcarbonat geschüttelt. Es schied sich eine ziemlich stark gefärbte Schicht aus, welche zuerst mit Wasser und dann mit Äther gewaschen wurde. Nach dem Abdampfen des Äthers blieb eine braune krystallinische Masse, welche man zwischen doppeltem Fließpapier abpresste, um einen öligen braunen Körper zu beseitigen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol wurde das Produkt in farblosen, schönen, bei 74° schmelzenden Nadeln erhalten.

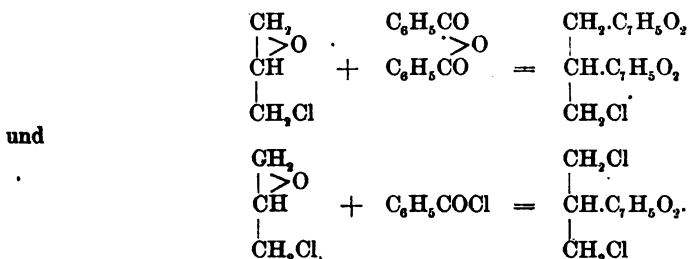
Alles dies beweist, daß eins der Produkte der Einwirkung des Epichlorhydrins auf Benzoylanhydrid das Tribenzoicin ist, und es bleibt noch zu entscheiden übrig, auf welche Weise es sich gebildet hat. Man kann sich vorstellen, daß zuerst das Benzoesäureanhydrid sich zum Epichlorhydrin addiert, um den Körper:



zu bilden, welcher sich bei ziemlich hoher Temperatur zu spalten scheint und dadurch in Benzoylchlorid und



zerfällt. Dieser letztere Körper würde dann durch Verbindung mit dem Benzoylanhydrid das Tribenzoicin geben. Vielleicht bildet aber auch das Epichlorhydrin mit dem Anhydrid Benzoylchlorid, indem es das Chlor gegen den Benzoessäurerest austauscht, während im übrigen die Reaktion der obigen Aufstellung entsprechend verläuft. Man kann hier nach annehmen, daß sich außer dem Tribenzoicin das *Dichlormonobenzoicin* und das *Monochlordibenzoicin* bildet nach den Gleichungen:



Es scheint, daß das flüssige Produkt, welches sich zu gleicher Zeit mit dem Tribenzoicin bei der beschriebenen Reaktion bildet, ein Gemenge dieser Körper ist. Sie einzeln zu trennen, ist bis jetzt nicht gelungen, weil sie sich den verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber gleich verhalten und nicht ohne teilweise Zersetzung destilliert werden können, selbst nicht bei sehr niedrigem Drucke. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 1. 46—52. 1882.)

P. van Romburgh, Einwirkung von Kaliumbenzoat auf Tribromhydrin. Tribromhydrin wurde durch Einwirkung von Brom auf Allylbromid dargestellt; es siedete bei 218° und gab beim Abkühlen auf 0° weiße, bei 15° schmelzende Krystalle. Einige Gramm desselben wurden mit dem doppelten Gewichte Kaliumbenzoat auf 200° 12 Stunden lang erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit einer verdünnten Lösung von Kaliumcarbonat gewaschen, um die Salze und die Benzoessäure, welche sich gebildet hatten, zu entfernen. Es bildete dann eine dicke Flüssigkeit, welche nach dem Auflösen in Äther und der freiwilligen Verdunstung desselben kleine, von einer gelblichen Flüssigkeit durchtränkte Krystalle bildete. Durch Auspressen mit doppeltem Fließpapier und mehrmaliges Umkrystallisieren wurden die Nadeln farblos und erlangten den Schmelzpunkt 74°, zeigten auch alle Eigenschaften des *Tribenzoicins*, welches in der vorigen Arbeit beschrieben worden ist. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 1. 143. 1882.)

P. van Romburgh, Einwirkung von Benzoessäureanhydrid auf Monochloraceton und auf Pyruvylbenzoat. Das Monochloraceton, welches nach den Angaben von BARRAGLIA (Ber. Chem. Ges. 7. 467) aus reinem Aceton bereitet war, wurde mit Benzoessäureanhydrid in molekularem Verhältnis gemischt. Es entsteht eine farblose, ziemlich bewegliche Lösung, welche drei Stunden lang in einer geschlossenen Röhre auf 180° erhitzt wurde. Der Inhalt der Röhre war nach dieser Zeit fest und schwarz geworden. Beim Öffnen der Röhre fand kein Druck statt, und man konnte einen schwachen Geruch nach Benzoylchlorid wahrnehmen. Es hatte sich eine große Menge Benzoessäure gebildet und überdies eine fast schwarze Substanz, welche nicht zu näherer Untersuchung einlud. Es ist wahrscheinlich, daß Kondensationsprodukte des Acetons unter Elimination von Wasser und Salzsäure entstanden sind, allein der Vf. glaubt nicht, daß unter den angegebenen Bedingungen das Isomere des Monochlordibenzoicins sich gebildet haben könne. Da er noch hinreichende Mengen von Monochloraceton hatte, so wollte er ein Isomeres des Tribenzoicins, nämlich $\text{CH}_2-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_2-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$, darstellen. Zuerst verwandelte er das Monochloraceton durch Einwirkung von Kaliumbenzoat in einen Körper, welchen er *Pyruvylbenzoat* nennt, $\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$. Dieser bildet sich leicht auf ähnliche Weise wie der analoge von HENRY (Ber. Chem. Ges. 5. 960) dargestellte Essigäther, nämlich durch 12 Stunden langes Erhitzen der beiden Körper in alkoholischer Lösung. Nach dem Filtrieren und Verjagen des Alkohols erhält man eine Flüssigkeit, welche bei einem Druck von 380 mm bei 245° siedet. Das bei dieser Temperatur überdestillierende besitzt eine gelbliche Farbe, welche aber in Berührung mit der Luft bald dunkler wird. Durch Abkühlung mit Eis erstarrt die Masse; sie kann zwischen Fließpapier ausgepreßt werden,

wodurch ein öliges Produkt abgeschieden wird. Durch Auflösen in Ather und freiwilliges Verdunsten des letzteren erhält man den Körper in prachtvollen, farblosen Krystallen, die beim Berühren mit der Hand schmelzen. Ihr Schmelzpunkt ist ungefähr 25° . Das Pyruvylbenzoat reduziert wie das Monochloraceton die alkalische Kupferlösung selbst schon in der Kälte. Der Körper ist optisch inaktiv. Erhitzt man ihn mit Benzoesäureanhydrid in einer geschlossenen Röhre auf 180° , so färbt er sich allmählich und wird zuletzt schwarz, während zugleich Benzoesäure sublimiert. Die Reaktion scheint demnach nicht in dem erwarteten Sinne zu verlaufen. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas. 1. 53—54. 1882.)

P. van Romburgh, Über die *Umwandlung der organischen Chloride in Jodide mittels Jodkalium*. Zur Umwandlung der organischen Chloride in Jodide bedient man sich verschiedener Mittel. Gewöhnlich erhitzt man sie mit Jodkalium, braucht aber lange Zeit dazu. Für diejenigen Chloride, welche auf diesem Wege nicht umgewandelt werden können, hat GUSTAVSON (Ann. 172. 173) eine Methode angegeben, welche in der Anwendung von Jodaluminium besteht; allein diese Reaktion ist zu lebhaft und scheint in einem anderen Sinne zu verlaufen, wenn man diesen Körper auf die gechlorten Substitutionsprodukte des Allyls einwirken läßt. Endlich hat man noch die Jodwasserstoffsäure, welche aber nur bei gewöhnlicher Temperatur angewendet werden kann, da sie in Wärme wie ein Reduktionsmittel wirkt.

Als der Vf. einige Jodderivate des Propylens darstellen wollte, benutzte er dazu Jodkalium, allein da dieser Körper nur sehr langsam reagierte und eine sehr geringe Ausbeute gab, so wählte er, um seinen Zweck zu erreichen, Jodcalcium, und zwar deshalb, weil nach den thermochemischen Bestimmungen die Differenz zwischen der Bildungswärme des Chlorcalciums und des Jodcalciums größer ist als die der Chloride und Jodide anderer Metalle mit Ausnahme des Aluminiums. Das Resultat, welches er erhielt, war günstiger als erwartet werden konnte, und die Reaktion lieferte einige Produkte, welche der Vf. in einer späteren Arbeit zu beschreiben gedenkt. Hierauf ließ er das Jodcalcium auf andere gechlorte Kohlenwasserstoffverbindungen einwirken, wobei sich folgendes ergab.

Allylchlorid mit trockenem Jodcalcium sechs Stunden lang auf 100° in geschlossenem Rohre erhitzt, wandelt sich fast vollständig in Allyljodid um. Der Inhalt der Röhre wurde mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und destilliert. Das erhaltene Produkt siedete bei $100-102^{\circ}$ (Thermometer ganz in Dampf; Druck 761 mm korr.), das spez. Gew. betrug 1,846 bei 15° . Mit Quecksilber geschüttelt, gab es die charakteristischen Krystalle des Merkurallyljodids.

Mit den Chloriden der fetten Reihe verläuft die Reaktion etwas langsamer. Das *Amylchlorid* (Siedep. 102°) wurde drei Stunden mit Jodkalium auf 100° erhitzt. Es hatten sich nach dieser Zeit nur Spuren von Jodid gebildet. Erhitzte man hierauf 24 Stunden lang, so war die Umwandlung fast vollständig, und das dadurch erhaltene Amyljodid siedete bei 147° (Thermometer ganz in Dampf; Druck 759 mm); spez. Gew. 1,499 bei 15° .

Athylenchlorid, drei Stunden lang auf 100° in geschlossenem Rohre mit Jodcalcium erhitzt, gab nur sehr geringe Ausbeute eines bei 82° schmelzenden Körpers, welcher sehr löslich in Ather und siedendem Alkohol war, woraus er nach dem Abkühlen krystallisierte. Die Krystalle können sublimiert werden, ohne daß der Schmelzpunkt sich ändert. In hoher Temperatur zersetzen sie sich und entwickeln Joddämpfe. Der Körper zeigt alle Eigenschaften des Athylenjodids. Den Schmelzpunkt desselben findet man in fast allen Abhandlungen niedriger angegeben, nur ARONSTEIN und KRAMPÉ (Ber. Chem. Ges. 13. 489) fanden $81-82^{\circ}$ für das Produkt $C_2H_4J_2$, welches sie durch Erhitzen von Athyljodid mit Jodessigäther erhielten. Um sich zu überzeugen, daß das Produkt wirklich Athylenjodid war, ließ der Vf. ölbildendes Gas auf Jod bei 60° einwirken. Die erhaltenen Krystalle stimmten in allen Eigenschaften mit den obigen bei 82° schmelzenden überein.

Benzylchlorid reagiert sehr leicht auf Jodcalcium, wenn man es vier Stunden auf 100° in einer geschlossenen Röhre erhitzt. Der Inhalt der Röhre war braunrot gefärbt; er wurde mit Wasser behandelt, dann mit Kalilauge gewaschen und destilliert. Die Temperatur stieg bald über den Siedepunkt des Benzylchlorids, aber bei 215° begann die Substanz sich zu zersetzen unter Entwicklung von Joddämpfen; zu gleicher Zeit verwandelte sich der größte Teil des Produktes in eine dicke Masse. Bei einem anderen Versuche wurde der Röhreninhalt mit Wasser gewaschen, dann über Chlorcalcium getrocknet; das trockne Produkt erstarrte in Eis, und es gelang, daraus weiße, bei der Berührung mit den Fingern schmelzende Krystalle zu erhalten, deren Dämpfe Augen und Nase stark reizten wie die des Benzyljodids. Der sehr niedrige Schmelzpunkt gestattete nicht, den Körper zu reinigen und genauer zu untersuchen. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 1. 151—53. Okt. [Juni] 1882. Leiden.)

P. van Romburgh, Über die *Isomeren des Monochlorallyljodids*. In der Absicht, Allyljodid zu erzeugen, ließ der Vf. nach der Methode von GUSTAVSON (Ann. 172. 173) eine Lösung von Aluminiumjodid in Schwefelkohlenstoff auf Allylidenchlorid, ebenfalls in

Schwefelkohlenstoff gelöst, einwirken. Die Lösungen waren ziemlich verdünnt und wurden auf 0° abgekühlt, allein trotz dieser Vorsichtsmaßregel war die Reaktion doch sehr heftig und Jod wurde abgeschieden. Zu gleicher Zeit bildete sich eine kohlige Masse, während die Lösung nur noch Spuren eines braungrünen Farbstoffes enthielt, welcher sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Joddämpfen zersetzte. Das Resultat scheint auf die Bildung von Aluminiumchlorid zurückgeführt werden zu müssen, denn wenn man dieses mit Allylidenchlorid mischt, so tritt eine heftige Reaktion ein, indem sich die Masse violett färbt und von selbst unter Entwicklung von Salzsäuregas ins Sieden kommt. Der Vf. erhitzte hierauf das Allylidenchlorid mit einem Überschuss von trockenem Jodkalium 24 Stunden lang auf 100°. Die Masse, welche durch eine kleine Quantität Jod braunrot gefärbt erschien, wurde mit Wasser behandelt und die dadurch erhaltene Lösung durch ein Stück poröses Kupfer entfärbt und zuletzt über Chlorcalcium getrocknet. Durch Destillation erhielt man zuerst unverändertes Allylidenchlorid, dann stieg die Temperatur auf 160°, und es ging eine ziemlich große Menge einer braun gefärbten Flüssigkeit über. Nach dem Waschen, Entfärben und Trocknen wurde sie von neuem destilliert; der Siedepunkt stieg auf 162° (Thermometer ganz in Dampf; 760,4 mm Druck), allein bei dieser Temperatur begann sich die Flüssigkeit zu zersetzen. Hiernach schien es dem Vf., daß das gebildete Produkt nicht Allylidenjodid sein könne, welches jedenfalls höher siedend müßte, und daß die Reaktion sich nur zur Hälfte vollendet habe. Durch die Analyse wurde dies bestätigt, welche für die Bildung des Produktes C_3H_5ClJ sprach. Dieses *Chlorallyljodid* bildet eine farblose, durchdringend riechende, stark sauer schmeckende Flüssigkeit von 1,977 spez. Gew. bei 15°. Da das Jodkalium hiernach das erwartete Resultat nicht gab, so benutzte der Vf. Jodcalcium (s. weiter unten). Das Allylidenchlorid wurde mit überschüssigem Jodcalcium in geschlossenem Rohre auf 100° erhitzt. Nach drei Stunden war die Reaktion vollendet, und der Inhalt der Röhre wurde wie oben weiter behandelt. Man erhielt eine bei 160—165° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit, deren Analyse ebenfalls die Formel C_3H_5ClJ ergab, wofür auch eine Bestimmung der Dampfdichte in Kresoldämpfen (7,06, ber. 7,01) sprach.

Das Resultat war also mit Jodcalcium dasselbe als mit Jodkalium, nur daß die Reaktion mit jenem viel rascher verläuft und eine größere Ausbeute giebt. Der Vf. prüfte noch die Einwirkung des Jodcalciums auf *Äthylidenchlorid*, in welchem die Chloratome in ähnlicher Weise enthalten sind. Das Gemenge beider Körper wurde neun Stunden auf 100° erhitzt, ohne daß ein Jodid entstand; das Äthylidenchlorid blieb unverändert. Dies führt zu der Annahme, daß das Produkt C_2H_5ClJ nicht $CH_2=CH-CHClJ$ ist, sondern daß das Allylidenchlorid oder das zuerst gebildete Jodprodukt durch intermolekulare Umsetzung in $CHCl-CH=CH_2J$, d. h. in ein β -Chlorallyljodid (analog der Reaktion mit rauchender Salzsäure, welche das Allylidenchlorid in β -Chlorallylchlorid umwandelt) verwandelt worden ist. Das gebildete Jodid verbindet sich mit Quecksilber zu einem *Chlormercurallyljodid*, welches in siedendem Alkohol sehr löslich ist und sich daraus in kleinen weißen Blättchen abscheidet, die im Licht und an der Luft rasch gelb werden. Dieses Verhalten scheint ebenfalls anzudeuten, daß das Jodprodukt ein chloriertes Derivat des Allyljodids ist.

Trocknes Jodcalcium wirkt bei 100° sehr leicht auf Chlor- β -Allylchlorid ein (welches man durch Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Akrolein oder durch Erhitzen von Allylidenchlorid mit rauchender Salzsäure erhält). Nach vier Stunden ist die Reaktion vollendet, und der Inhalt der Röhre ist braunrot. Behandelt man ihn mit Wasser, so erhält man eine gefärbte Flüssigkeit, die durch Kupfer entfärbt und durch Chlorcalcium getrocknet werden kann. Die Ausbeute ist fast gleich der theoretischen. Beim Destillieren geht unterhalb 150° nur wenig über, der größte Teil erst bei 159—160°. Die Fraktion wurde durch einige Tropfen Quecksilber entfärbt, und bei wiederholter Rektifikation stieg der Siedepunkt auf 162° (Thermometer ganz in Dampf; 765 mm Druck), doch findet hier schon Zersetzung statt. Die Analyse gab wieder das Resultat C_3H_5ClJ . Dieses β -Chlorallyljodid bildet eine farblose, die Augen stark reizende Flüssigkeit von 1,97 spez. Gew. bei 0°, die sich rasch unter Färbung zersetzt und leicht mit Quecksilber verbindet, wodurch weiße, in siedendem Alkohol sehr lösliche Blättchen entstehen, die sich im Lichte und an der Luft sehr rasch färben.

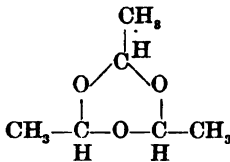
Das α -Chlorallyljodid bildet sich, wenn man ein Gemenge von Jodcalcium und α -Chlorallylchlorid (Dichlorglycid) auf 100 erhitzt; nach drei bis vier Stunden ist die Reaktion vollendet. Durch Behandlung des Röhreninhaltes in der oben beschriebenen Weise erhält man eine braune Flüssigkeit, welche durch sehr verdünnte Kalilauge sofort entfärbt wird. Beim Destillieren erhält man eine bei 150° siedende und sich dabei zersetzende Flüssigkeit. Um sie zu reinigen, wurde sie bei einem Druck von 40 mm destilliert und siedete unter diesen Umständen bei 92—95°, zersetzte sich aber immer noch; das erhaltene Destillat ist durch Jod gefärbt. Die Analyse gab keine genauen Zahlen; wahrscheinlich weil

das Produkt nicht ganz rein war. Das spez. Gew. betrug 1,88 bei 15°. Wahrscheinlich ist durch das Waschen mit Kalilauge eine kleine Menge α -Chlorallylkohol entstanden, welcher von dem Jodid schwer zu trennen ist. Bei einer früheren Darstellung hatte der Vf. ein α -Chlorallyljodid erhalten, welches bei 95° (40 mm) siedete und bei 15° das spez. Gew. 1,913 hatte. Die Dampfdichte im Apparat von MEYER (Kresoldampf) bestimmt, ergab 6,8, während die Formel C_3H_4ClJ 7,01 verlangt. Bei der hohen Temperatur des Kresoldampfes findet natürlich Zersetzung statt. Dieses Jodid verbindet sich auch mit Quecksilber.

Die beschriebenen Körper reagieren sehr leicht auf Silbernitrat, Cyankalium, wässrige Kalilösung und Silber. Das β -Chlorallyljodid giebt beim Behandeln mit Kali β -Chlorallylkohol, welchen der Vf. bereits früher beschrieben hat. Das α -Chlorallyljodid verwandelt sich, wenn es mit verdünnter Kalilauge oder mit Silberoxyd erhitzt wird, in α -Chlorallylkohol, welcher eine farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit ist und bei 136–140° (Thermometer ganz in Dampf) siedet und schwer von einer Spur Jod zu befreien ist. Er wirkt keineswegs so heftig auf die Haut ein wie der β -Chloralkohol. Mit einer Lösung von Silbernitrat reagiert das α -Chlorallyljodid sehr leicht und giebt beim Destillieren eine schwere, fast farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit: α -Chlorallylnitrat (Siedep.: 140°). Mit Cyankalium färbt es sich braun und liefert nach dem Destillieren eine schwach gefärbte Flüssigkeit, deren Geruch an den der Nitrite erinnert; durch Kochen mit Kalilauge entwickelt es Ammoniak.

Schließlich bemerkt Vf., daß er diese Arbeit bereits zur Veröffentlichung übergeben hatte, bevor in den Comptes Rendus die Arbeit von HENRY über den α -Monochlorallylkohol (82. 786) erschienen war. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 1. 233–238. 1882.)

A. P. N. Franchimont, Über den Paraldehyd. Gewöhnlich giebt man dem Paraldehyd die nebenstehende Formel, wonach er als eine Art Äther erscheint, weil der Sauerstoff darin an zwei nicht miteinander verbundene Kohlenstoffatome gebunden ist, indessen reagiert Phosphorpentachlorid auf den Paraldehyd in ganz anderer Weise als auf die Äther, denn es ersetzt bekanntlich den Sauerstoff durch Chlor unter Bildung von Äthylidenchlorid, während der gewöhnliche Äther, z. B. zuerst krystallisierte Molekularverbindungen (FRANCHIMONT, Compte rendu de la 4^{me} session de l'Association française pour l'avancement des Sciences à Nantes 1875 p. 451; siehe auch LIEBERMANN und LANDSHOFF, Ber. Chem. Ges. 13. 690)



und nach längerer Berührung oder beim Erhitzen gechlorte Derivate des Äthers unter Bildung von Phosphortrichlorid giebt.

Durch Untersuchungen, welche Vf. später veröffentlichten wird, hatte er Gelegenheit, einige Eigenschaften des Paraldehyds zu studieren, welche noch nicht genügend bekannt zu sein scheinen, und einige andere dazu, welche ihn den Äthern nahe stellen, während wiederum andere, die ihn davon unterscheiden, eine ziemlich plausible Erklärung finden. Der absolut reine Paraldehyd (frei von Wasser, Aldehyd und Essigsäure) kann mehrere Stunden mit Natrium bei Anwesenheit von Luft gekocht werden, ohne daß sich ein Gas entwickelt und das Metall angegriffen wird. Die Destillation über Natrium kann sogar zu seiner Reinigung dienen. Er kann ferner mit starker Kalilauge gekocht werden, ohne daß sich eine Spur Aldehydharz bildet (LIEBIG). Er reduziert ammoniakalische Silberlösung selbst beim Sieden nicht. Er vereinigt sich weder mit Ammoniak (GEUTHER) noch mit alkalischen Disulfiten bei gewöhnlicher Temperatur. Er löst Quecksilberchlorid besonders beim Erwärmen und scheidet es beim Abkühlen wieder ab; ebenso verhält er sich, wenn auch weniger bestimmt, zu Quecksilberjodid. Was das Quecksilberbromid betrifft, von welchem er bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig löst, so wird er durch diese Verbindung bei etwa 90° in gewöhnlichen Aldehyd umgewandelt. Nach zweitägiger Berührung bei 16° hatte sich keine Spur Aldehyd gebildet, wohl aber war er bei 90° sehr glatt depolymerisiert worden. Diese Depolymerisation des Paraldehyds ist bereits von KEKULÉ und ZINCKE (LIEB. Ann. 162. 138) durch Salzsäure, Kohlenstoffoxychlorid, Schwefelsäure etc. beobachtet worden, wozu Vf. noch folgende Thatssachen hinzufügt. Mischt man den Paraldehyd mit der molekularen Menge Acetylchlorid (beide völlig rein) mit der Vorsichtsmaßregel, die Feuchtigkeit vollkommen abzuhalten, so erstarrt das Gemenge nach einiger Zeit freiwillig. Während dieser Zeit wurde folgendes beobachtet. Die Temperatur des Gemenges betrug im Anfang 20°, während die der umgebenden Luft 16° war, nach fünf Minuten bemerkte man ein Sinken der Temperatur, und nach einer Viertelstunde betrug dieselbe nur noch 13°, nach einer zweiten Viertelstunde 11° und nach einer dritten 10°, wobei sie sich wiederum eine Viertelstunde erhielt, um dann langsam auf die Temperatur der Luft zu steigen, was etwa nach vier Stunden geschehen war. Bringt man einige Tropfen des Gemenges in kaltes Wasser, so läßt sich durch Kali leicht in diesem Wasser

die Gegenwart von gewöhnlichem Aldehyd nachweisen, welcher übrigens auch durch seinen starken Geruch erkannt werden kann. Dieses ist, wie es scheint, der erste Fall, daß bei einer Depolymerisation die Absorption von Wärme konstatiert wurde, welche man der Theorie nach anzunehmen gezwungen ist.

Mischt man unter denselben Vorsichtsmaßregeln molekulare Mengen von Paraldehyd und Acetylchlorid, so sinkt die Temperatur viel rascher, nämlich in drei Minuten von 20 auf 5° (Zimmertemperatur 15°), aber sie steigt auch wieder sehr rasch, denn nach weiteren fünf Minuten betrug sie bereits 92°; das Gemenge begann zu sieden und entwickelte starke Ströme von gewöhnlichem Aldehyd. In beiden Fällen bilden sich, besonders beim Erhitzen auf 100°, dieselben Verbindungen wie aus gewöhnlichem Aldehyd, worauf der Vf. in einer späteren Abhandlung zurückkommen wird.

Essigsäureanhydrid giebt mit Paraldehyd ebenfalls dieselben Verbindungen wie mit gewöhnlichem Aldehyd. Molekulare Mengen beider miteinander gemischt, zeigen keine Temperaturerniedrigung. Nach zwei Tagen konnte man in dem Gemenge noch keine Spur von gewöhnlichem Aldehyd nachweisen; auch bei 100° entstand dieser noch nicht, wohl aber, wenn man das Gemenge auf 132° erhitzte, wobei es unter Entwicklung von Aldehyddämpfen zu sieden begann.

Aus allen diesen Thatsachen scheint hervorzugehen, daß der Paraldehyd sich zu verschiedenen Körpern, z. B. Alkalimetallen, den Basen und einigen Salzen wie ein indifferent, den Äthern analoger Körper verhält, während er durch alle Körper, mit denen er Verbindungen giebt, die denen mit gewöhnlichem Aldehyd erhaltenen gleichen, zuerst depolymerisiert wird. Diese Depolymerisation ist übrigens, wie bei den Beobachtungen von KÉKULÉ und ZINCKE (a. a. O.), nur partiell.

In einer Nachschrift bemerkt Vf., daß die Temperaturerniedrigung sehr bedeutend ist, wenn man den Paraldehyd mit Benzoylchlorid, mit wässriger Salzsäure (mit Chlorwasserstoffgas findet Temperaturerhöhung statt) und mit Schwefelsäure mischt. Diese letzte Reaktion giebt einen schönen *Vorlesungsversuch*, besonders wenn man das Bild des Thermometers auf einen Schirm wirft. Man nimmt zwei Proberröhren und setzt in jede ein Thermometer; dann gießt man in die eine etwas Aldehyd, in die andere etwas Paraldehyd. Fügt man hierauf zu jeder Flüssigkeit einen Tropfen Schwefelsäure, so sieht man in der ersten Röhre das Thermometer steigen und in der zweiten fallen. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 1. 239—242. Dez. [31. Okt.] 1882. Leiden.)

A. P. N. Franchimont, *Einwirkung von Säureanhydriden auf Aldehyde, Ketone und Oxyde*. I. Teil. *Benzoylchlorid* wurde mit gewöhnlichem Aldehyd im Wasserbade sechs Stunden lang erhitzt, wodurch man eine teigige, stark gefärbte, mit Krystallen durchsetzte Masse erhielt, aus der aber kein anderer Körper isoliert werden konnte, als Benzoesäure. Paraldehyd verhielt sich ebenso; mit Valeraldehyd bildet sich schon nach einstündigem Erhitzen viel Chlorwasserstoffsäure, Benzoesäurekrystalle und hochsiedende Produkte, welche sich leicht zersetzten; auch hier konnte kein bestimmter Körper isoliert werden.

Aceton mit Benzoylchlorid im Wasserbade erhitzt, gab eine krystallinische Masse, welche sich leicht als Benzoesäure erkennen ließ. Beim Öffnen der Röhren entwichen Ströme von Chlorwasserstoffgas, und der Rückstand bestand aus einer mit einer braunen Flüssigkeit durchtränkten Masse, aus welcher man durch fraktionierte Destillation die gewöhnlichen Kondensationsprodukte des Acetons erhielt. Dasselbe Resultat wurde erhalten, wenn man beide Körper lange Zeit bei gewöhnlicher Temperatur miteinander in Berührung ließ. Nachdem CLAISEN (Ber. Chem. Ges. 14. 2476) angezeigt hatte, daß durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Aceton, wie es scheint, ein krystallisiertes Additionsprodukt entsteht, wiederholte Vf. diesen Versuch, konnte aber nichts anderes als Krystalle von Benzoesäure erhalten, während viel Bromwasserstoff entwich, und das flüssige Produkt Kondensationsprodukte des Acetons gab.

Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Aceton wurden weder im Wasserbade noch bei gewöhnlicher Temperatur nach sechs Monaten günstigere Resultate erhalten; d. h. auch hier entstand nur Chlorwasserstoff und Kondensationsprodukte des Acetons, namentlich *Mesityloxyd*; im letzteren Fall war nach Ablauf der genannten Zeit die Hälfte der beiden Körper noch in freiem Zustande. Wenn man Aceton mit Acetylchlorid in geschlossener Röhre auf 125° erhitzt, so explodiert diese regelmäßig. Läßt man beide Körper bei gewöhnlicher Temperatur sechs Monate in Berührung, so bildet sich eine dicke, stark gefärbte, viel Bromwasserstoff entwickelnde Flüssigkeit, von der bei 120° etwa die Hälfte übergeht; erhitzt man höher, so tritt Zersetzung ein. Neuerlich haben BEILSTEIN und WIRGAND ebenfalls mitgeteilt, daß durch Kochen von Aceton mit Acetylchlorid *Mesityloxyd* entsteht. Nach GEUTHER verbindet sich das Aceton auch nicht mit Essigsäureanhydrid, was der Vf. durch Wiederholung des Versuches bestätigt fand; selbst dann nicht, wenn man dem Gemenge geschmolzenes und gepulvertes Natriumacetat hinzufügt. Diese Thatsache

stimmt mit dem vorigen überein, weil Säurechloride und Säurebromide nur gemischte Anhydride sind.

Nach allen diesen verfehlten Versuchen wendete sich der Vf. den bekannten Additionsprodukten des Acetylchlorids und -bromids mit gewöhnlichem Aldehyd zu. Das erste ist durch die Arbeiten von WURTZ (Ann. Chim. Phys. [3.] 49. 58) und SIMPSON (C. r. 47. 874), das zweite durch eine Arbeit von TAWILDAKOFF bekannt, welcher es als eine wenig bekannte Verbindung beschreibt. Nachdem Vf. sich überzeugt hatte, daß der Aldehyd sich in Berührung mit Acetylchlorid und -bromid zum Teil polymerisiert, und daß andererseits der Paraldehyd sich teilweise unter den gleichen Einflüssen depolymerisiert, so erschien es gleichgültig, ob man von dem Aldehyd oder von dem Paraldehyd ausgeht, gleichwohl wurden zur besseren Überzeugung vergleichende Versuche gemacht. Von dem Additionsprodukte des Aldehyds mit Acetylchlorid scheint der Siedepunkt noch nicht genau bestimmt zu sein, denn WURTZ giebt ihn bei 120° und SIMPSON zwischen 120° und 124° an. Ebenso ist es mit dem spezifischen Gewicht. Der Vf. fand für die Additionsprodukte beider Aldehyde 121,5° bei 746 mm (Quecksilber ganz in Dampf) und für das spez. Gew. ebenfalls übereinstimmend für beide 1,114 bei 15°. Beide sind inaktiv gegen das polarisierte Licht. Weniger Übereinstimmung zeigten die Bestimmungen der Dampfdichte. Man erhielt nach der Methode von MEYER in Dampf von Anilin 2,32, von Xylol 3,04, von Äthylbromid 3,16, von Wasser bei schwachem Druck 3,99 anstatt 4,25, wie die Theorie verlangt. Das Äthylidenacetochlorid wurde deshalb aus einem kleinen Ballon destilliert, auf welchen eine 1 m lange Röhre aufgesetzt war. Ein Thermometer wurde in dem Ballon dicht über dem Flüssigkeitsspiegel ganz in den Dampf gebracht und ein anderes ganz oben in der Röhre. Beim Beginn der Destillation zeigte das untere Thermometer den Siedepunkt der Flüssigkeit an, das obere aber erst 50–60°; hierauf stieg es langsam bis zu derselben Höhe wie jenes. Das Resultat war bei dreimaliger Wiederholung des Versuches mit derselben Menge einer Flüssigkeit, wo man jedesmal das, was über 120° übergang, beseitigte, das gleiche. Wenn also Dissociation stattfindet, so ist sie jedenfalls sehr gering; gleichwohl genügt sie, um die schlechten Resultate der Dampfdichtebestimmungen zu erklären.

Bei den fraktionierten Destillationen des Rohproduktes hatte der Vf. bemerkt, daß das Thermometer niemals über 168 bis 169° stieg. Dies ist der Siedepunkt des Äthylidendiaceates, und der Vf. nahm deshalb die Gegenwart desselben in dem Produkte an. Es wurden die über 125° übergelenden Anteile gesammelt und durch fraktionierte Destillation erhielt man bald eine genügende Menge eines über 160° siedenden Körpers (aus 176 g Aldehyd etwa 25 g), dessen Siedepunkt konstant 167° (korr.) war bei 744 mm auf 0 reduziert. Das spez. Gewicht betrug 1,073 bei 15°; die analytischen Resultate stimmten ebenfalls mit der Zusammensetzung des Äthylidenacetates überein. Übrigens wurden alle Zweifel an der Identität des Körpers aus Paraldehyd als auch aus Aldehyd mit dem Äthylidendiacetat durch direkte Vergleichung beseitigt.

Der Vf. hat ferner die Fraktion des Rohproduktes, welche über 120° übergeht und sehr unbedeutend ist, untersucht. Sie enthielt Acetylchlorid und Aldehyd; sie wurde deshalb mit Eiswasser geschüttelt, worin sie sich vollständig löst; die Lösung enthielt dann Essigsäure und Salzsäure. Sie wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert und destilliert. Die Vermutung, daß Äthylidenchlorid darin enthalten war, hat sich nicht bestätigt, doch hält der Vf. eine Bildung desselben für möglich und wird den Versuch später wiederholen.

Endlich hat er auch die Dissociationsprodukte des Äthylidenacetochlorides zu bestimmen versucht, doch wurde nichts anderes gefunden, als Acetylchlorid und Aldehyd. Was in dem oben beschriebenen Apparate zwischen 50 und 60° übergang, erhitzte sich selbst wahrscheinlich infolge der Polymerisation des Aldehyds unter dem Einflusse des Acetylchlorids und durch Wiederverbindung.

Indem der Vf. diese erste Mitteilung schließt, bemerkt er noch, daß die beiden Körper, um die es sich hier handelt, zu denen gehören, welche durch Addition zweier Anhydride entstehen, und daß sie alle eine mehr oder weniger große Tendenz zeigen, sich durch Wärme in beständige Körper, sehr häufig in die, aus denen sie entstanden sind, zu spalten. Diese Tendenz scheint bei den Acetonen ihr Maximum zu erreichen, wo die Verbindung unter gewöhnlichen Umständen unmöglich ist. Dieselbe Tendenz findet man in verschiedenem Grade bei den Verbindungen der Säurehaloide mit den Aldehyden, wenn man sich an die kristallisierte Verbindung des Benzoylchlorides mit Benzaldehyd, des Acetylchlorides mit gewöhnlichem Aldehyd etc. erinnert, während sie ihr Maximum bei dem gechlorten Chlorid der Ameisensäure (Kohlentstoffoxychlorid) erreicht, welches sich unter gewöhnlichen Umständen nach den Versuchen von KEKULÉ und ZINCKE mit dem Aldehyd gar nicht zu verbinden scheint. Endlich findet man auch diese Tendenz bei einigen gemischten Säureanhydriden, wie der Vf. vor drei Jahren für das Butyro-

benzoylanhydrid gezeigt hat, das er nach zwei verschiedenen Methoden durch einen seiner Schüler (P. J. DEKKERS) darstellen ließ. Als man es durch Destillation reinigen wollte, spaltete es sich in Butyranhydrid und in Benzoylanhydrid. Ähnliches ist übrigens bereits von GERHARDT beobachtet worden. Auch die mit Epichlorhydrin erhaltenen Resultate (FRANCHIMONT S. 84 und ROMBURGH S. 84) sind, wie es scheint, auf dieselbe Tendenz zur Entstehung beständigerer Verbindungen zurückzuführen. Allein in diesem Falle sowohl, als auch bei der Bildung des Äthylidendiacetates bleibt noch zu wissen übrig, ob die Reaktion mit fertig gebildeten Körpern oder nur mit solchen im Entstehungszustande stattfindet. In einem zweiten Teile seiner Arbeit wird der Vf. über die zur Entscheidung dieser Frage angestellten Versuche berichten. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 1. 243—51. 1882.)

Kleine Mitteilungen.

Härten von Kupfer, nach EVERITT. Um Kupfer und Kupferlegierungen größere Härte und Zähigkeit zu erteilen, wendet Vf. folgendes Verfahren an: 1 bis 6 p. c. Manganoxyd (am besten ist das natürlich vorkommende schwarze Oxyd) wird mit dem Kupfer zugleich in einem Tiegel oder Schmelzofen eingeschmolzen. Ist die Masse in Fluß, so wird das Manganoxyd gehörig durchgerührt und der sich dabei bildende Schaum sorgfältig abgezogen. Das Metall ist dann zum Gusse fertig. Bei der Darstellung von Messing wird ebenso verfahren und darauf die nötige Menge Zink zugesetzt. Obgleich hauptsächlich bei den Messinglegierungen angewendet, eignet sich dieses Verfahren doch auch für alle anderen Legierungen, in denen das Kupfer einen Hauptbestandteil bildet. Das Kupfer wird dadurch homogener, härter und zäher; es kann dann bei Rotglühhitze ausgewalzt werden, womit augenscheinlich eine große Ersparnis an Zeit und Arbeit verbunden ist. Derartig dargestelltes Metall hat sich für die Anfertigung von Dampfnie-derohren, Achsenbüchsen, Schiffbeschlägen etc. bestens bewährt. (Iron Age; Polyt. Notizbl. 38. 37.)

Über Eisenkitt. Die Eisenzeitung brachte kürzlich folgende Zusammenstellung von Ver-
kittungsmitteln von Eisenteilen oder Eisen und Stein.

1. *Eisenkitt, Rostkitt.* Zur Vereinigung von Guß- und Schmiedeeisen, z. B. Wasserleitungs-
röhren, gußeisernen Koch- und Waschkesseln etc.

a. 2 Teile gepulverter Salmiak und 1 Teil Schwefelblumen werden gemengt und gut ver-
schlossen aufbewahrt. Zum Gebrauche wird 1 Teil des Gemenges mit 20 Teilen feiner Eisenfeil-
späne gemischt und das Ganze mit Wasser, dem der sechste Teil Essig oder einige Tropfen
Schwefelsäure zugesetzt worden, zu einem steifen Brei angerührt. Dieser Kitt muß ganz frisch
in die blank gemachten, womöglich abgefeilten Flächen der Fuge eingestrichen oder gestampft
werden. — b. 1 Teil Schwefel, 2 Teile Salmiak und 16 Teile Eisenfeilspäne (sehr fein) werden
gemengt; bei der Verwendung wird noch das gleiche Gewicht Eisenfeile zugegeben und das Ganze
mit Wasser, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt worden, zu einem dicken Brei angerührt.
— c. 100 Teile rostfreie Eisenfeilspäne (fein gestosene Dreh- und Bohrspäne von Gußeisen) und
1 Teil Salmiak werden mit Urin angefeuchtet. — d. Zum Kittten feiner Gußstücke (Verzierungen
an eisernen Öfen und Kaminen etc.) wird bei dem unter c. angegebenen Kitten an Stelle der Feil-
späne feinpulveriges Eisen, sog. Ferrum pulveratum verwendet.

Diese Eisenkitt binden dadurch, daß sie in sich und mit den umgebenden Eisenteilen fest
zusammenrosten. Sie erhärten nach einigen Tagen vollkommen und dürfen erst dann der Hitze
ausgesetzt werden.

2. *Wasserdichte Kitten* für Gas- und Wasserleitungsröhren (besonders geeignet zur Anwendung
im kleinen).

a. Gemahlenes Bleiweiß oder Mennige wird mit dickem Leinölfirnis zu einem steifen Brei
angerieben. Dieser Kitt findet ausgedehnte Verwendung zum Dichten der schmiedeeisernen Gas-
leitungsröhren, zum Dichten der Nietnähte an Gasometern, Warmwasseröfen, gußeisernen Flant-
schenrohre für Warmwasserheizungen. Der mit Mennige angemachte Kitt ist auch unter dem
Namen Mennigkitt bekannt; zuweilen wird demselben etwas gemahlener Gips zugesetzt. Mennig-
kitt trocknet sehr langsam, dichtet aber schon vor dem völligen Erhärten und hält nach dem
Erstarren sehr fest. — b. Billiger als vorstehender Mennigkitt sind folgende Kitten: 1 Tl. Blei-
weiß, 1 Tl. Braunstein, 1 Tl. weißer Pfeifenthon mit Leinölfirnis angemacht; oder 2 Tle. Men-
nige, 5 Tle. Bleiweiß, 4 Tle. Thon mit Leinölfirnis angemacht; oder 2 Tle. Mennige, 5 Tle. Blei-
weiß, 4 Tle. Thon mit Leinölfirnis angerieben. — c. Für Verwendung im großen zu Wasserlei-
tungsröhren: 24 Tle. römischer Cement, 8 Tle. Bleiweiß, 2 Tle. Silberglätte und 1 Tl. Kolopho-

nium werden als feine Pulver miteinander gemengt unter Zusatz von 8 bis 10 Tln. kochendem alten Leinöl, in welchem noch 1 Tl. Kolophonium gelöst ist.

3. Mittel zur Befestigung von Eisen und Stein.

a. Vergießen mit Gips. In den Stein wird ein Loch eingearbeitet für den aufzunehmenden Eisenteil, welches zweckmäßig nach innen etwas erweitert wird. Ist der Steinzapfen eingesenkt, so wird der Zwischenraum mit Gips ausgegossen oder ausgestrichen. Dem Gips kann man etwas Eisenfeile zusetzen, wenn die entstehenden Rostflecken nicht stören. Zweckmäßig ist es, um das Anhaften des Gipses am Steine zu erleichtern, die Lochwände vor dem Eingießen anzufeuchten, was durch Eingießen oder Einspritzen (mit dem Munde) von Wasser geschieht. Bei größeren Steinzapfen werden unmittelbar nach dem Vergießen noch schlanke Eisenkeile in den Gips eingetrieben, wodurch man denselben zwingt, die Zwischenräume genau auszufüllen und sich nach allen Seiten fest anzulegen. — b. Vergießen mit Schwefel. Schwefel wird noch angewendet z. B. bei der Befestigung von Geländerteilen in Stein etc., doch hat sich vielfach gezeigt, daß der Schwefel durch atmosphärische Einflüsse schnell zerstört wird; dünne Steinteile werden beim Vergießen mit Schwefel auch häufig zersprengt, weil sich derselbe beim Erstarren ausdehnt. Dies soll jedoch durch einen Zusatz von Colcothar (Eisenrot) zu verhindern sein. — c. Vergießen mit Blei. Dies ist die haltbarste, aber auch zugleich teuerste Methode der Befestigung von Eisenteilen in Stein. Nachteilig ist hierbei nur, daß zuweilen an der Berührungsstelle zwischen Blei und Eisen das letztere stark rostet (zerfressen wird), wie man an Geländerteilen vielfach zu beobachten Gelegenheit hat. (Eisenzeitung; Polyt. Notizbl. 38. 32—34.)

Analyse eines Erzes auf Gold, Silber, Kupfer, Blei, Eisen und Schwefel auf nassem Wege, nach RANDOLL. Tüchtiges Digerieren des pulverisierten Erzes mit Salpetersäure, Filtrieren, Waschen des Rückstandes I und Zusetzen des Waschwassers zum Filtrat I; Zusetzen von Salzsäure zum Filtrat I (oder von Kochsalzlösung, welche Ag als Chlorsilber ausfällt); Filtrieren und Digerieren des Rückstandes II mit Salzsäure; Filtrieren, Auswaschen des Rückstandes III mit warmem Wasser und Zusetzen des Filtrates III nebst Waschwasser zum Filtrat II; Reduktion des Chlorsilbers mit Soda durch Schmelzen und Auswägen des Ag-Korns; Zusetzen einer Lösung von schwefelsaurem Natron zum Filtrat III, welche Pb als Sulfat präzipitiert; Filtrieren und Zusetzen des Rückstandes zum Rückstand I; Eindampfen des Filtrates IV auf geringeres Volum; Zusetzen von Ammoniaküberschuß zu dem konzentrierten Filtrat IV, wodurch Fe als Sesquioxid ausfällt; Filtrieren, Waschen des Rückstandes und Zusetzen des Waschwassers zum Filtrat V; Trocknen, Glühen des Rückstandes im Wasserstoffstrom in einer Glasröhre, bis kein Wasserdampf mehr resultiert, Wägen des Fe (dieses Pulver mit Glas als Flusmittel in hoher Hitze geschmolzen, giebt ein Fe-Korn); Behandeln des Filtrates V nach Eindampfen zur Trockne mit Salzsäure und Zusetzen von Eisen- oder Zinkplatten zu der verdünnten Lösung, Waschen, Trocknen und Wägen des gefällten Cu; Behandeln des Rückstandes I mit einer starken Sodalösung, dann mit verdünnter Salpetersäure und Zusetzen von Schwefelsäure (oder einer Lösung von schwefelsaurem Natron) zu der kombinierten Lösung. Waschen, Trocknen und Reduzieren des Niederschlages mit gepulverter Holzkohle in einem Thontiegel, Abkühlen und Wägen des Pb; Digerieren des letzten Rückstandes mit Königswasser, Zusetzen einer Lösung von Chlornatrium, Filtrieren, Ausfällen des Au aus seiner Lösung durch Eisenvitriol in Lösung, Waschen, Trocknen und Wägen des Au; wenn Au mit Ag und Cu legiert sein sollte, so wird das Cu aus dem letzten Filtrate durch Zusatz von Fe- oder Zn-Platten gefällt, gewaschen, getrocknet und das Gewicht zu dem früher erhaltenen Cu addiert; das zurückbleibende Erz wird mit einer starken Kochsalzlösung erhitzt gefiltert und das Ag durch eine reine Kupferplatte präzipitiert, Waschen, Glühen, Wägen und Addieren des Ag zu dem schon erhaltenen; Verbrennen des S und Wägen des Erzrückstandes. Die Summe der Gewichte von Au, Ag, Cu, Pb, Fe und geröstetem Erzrest, subtrahiert von dem Gewichte des ursprünglichen Erzes ergibt das Gewicht des S. Dieser Untersuchungsgang wird für das Probieren von Goldquarzen empfohlen, wo es meist auf peinliche Genauigkeit in Feststellung der das Gold begleitenden Metalle weniger ankommt. (The Quarz-Treater; B.-H. Z. 42. 19.)

Apparat zum Reinigen und Erfrischen der Luft, von GARLANDAT. Dieser Apparat besteht im wesentlichen aus einem Ventilator, System FARCOT, welcher die eingesaugte Luft in die eigenartig konstruierte Reinigungs- und Lufterfrischungskammer führt. Letztere besteht aus einem parallelepipedischen Eisenkasten von 1,50 m Länge, 1,0 m Breite und 0,90 m Höhe, der auf vier kleinen Mauern von 0,60 m Höhe aufsitzt und im unteren Teile eine durchlöcherter Kupferplatte hat. Im Deckel des Kastens ist die Leitungsröhre für die frische Luft, welche in die verschiedenen Räume geführt werden muß, und etwas unterhalb der Decke inmitten des Apparates befindet sich eine horizontale Scheibe, in deren Mitte eine regulierbare Klappe sitzt. Diese Scheibe hat den Zweck, mitgerissene Wassertropfen aufzuhalten. Es wird nämlich in der Höhe der durchlöcherter Kupferplatte durch ein kleineres Rohr Wasser in den Eisenkasten, speziell auf diese Kupferplatte geführt. Die Luft, welche durch den Ventilator in den unter dem

Eisenkasten befindlichen Raum gedrückt wird, strömt unter der Kupferplatte durch, wird hierbei durch das Wasser erfrischt, gereinigt und nach dem Leitungsrohr geführt. Die oben befindliche horizontale Scheibe verhütet, wie schon bemerkt wurde, das Mitreißen größerer Wassertropfen, und die in derselben befindliche Klappe ermöglicht ein Regulieren des abströmenden Luftquantums.

Um die Wirkung des Apparates zu vermehren, wird die Luft nicht in der Nähe des Apparates, sondern aus einem Brunnen, und zwar 0,50 m oberhalb dessen Wasserspiegel entnommen; überdies wird am oberen Rande des Brunnens auf einer durchlöchernten Platte eine Koksschicht angebracht, über welche ein kontinuierlicher Wasserstrahl mittels einer Brause läuft. Die eingesaugte Luft passiert daher die Koksschicht und die Douche, um in das Saugrohr des Ventilators zu gelangen.

Die Verteilungsröhre im Etablissement ist viereckig 0,5 m / 0,5 m unterhalb der Balkenlage etwa in 3,80 m Höhe über dem Boden angebracht; der Querschnitt derselben verringert sich je nach der Zahl der längs derselben angebrachten Luftverteilungsöffnungen, welche letztere aus eisernen Röhren von 0,10 m Durchmesser bestehen, die senkrecht auf der Verteilungsröhre stehen und in 0,10 m Entfernung Löcher von 1 cm Weite haben. Auf diese Weise wird ein Zug durch die eingeführte Luft vermieden.

Mittels des Ventilators wurden bei 575 Touren in der Minute 10 000 cbm Luft pro Stunde gewonnen und 140 Arbeitern pro Stunde und Kopf 70 cbm frische, kühle Luft zugeführt, welche außerdem noch die Temperatur in den Sälen um 3° erniedrigte. Auf diese Weise konnte in einem Spinnereisaaal während der größten Sommerhitze 1881 die Temperatur auf 31–33° C. gehalten werden, und selbst bei Nacht, wo 140 Gasflammen für 90 Arbeiter brannten, ging die Temperatur nicht über 35° C. hinaus. Das Haarhygrometer schwankte zwischen 85–88°, was 71–76 p. c. Feuchtigkeit entspricht. (Württemb. Gew.-Bl.; Ind.-Bl. 19. 409. 1882.)

Rhodanzündhölzer, von H. SCHWARZ und POJATZKI. An Stelle des Phosphors wenden die Vff. nach einem patentierten Verfahren ein Gemenge von Rhodanblei und gefälltem Schwefelantimon an. Mit chlorsaurem Kali oder einem anderen geeigneten sauerstoffreichen Salze, ferner mit gepulvertem Glase, Quarz oder Bimsstein, mit Farbstoffen, endlich mit Leim, Gummi oder Dextrin feucht gemischt, wird diese Zündmasse für geschwefelte oder paraffinierte Zündhölzer und dergl. verwendet. (Polyt. Notizbl. 38. 38.)

Phosphoreszierende Emaile, von IHLEC und HORNE. (Franz. Pat.) Die Vff. verwenden dazu ein Gemenge, das sie aus einer der im Handel vorkommenden pulverförmigen Leuchtfarben, so z. B. der von Puzey, herstellen, welche sie mit etwa $\frac{2}{3}$ ihres Gewichtes feinstem Flußspat- oder Kryolithpulver und $\frac{1}{6}$ borsaurem Kalk versetzen und innig mischen. Das Gemisch wird, mit Wasser angerieben, mit dem Pinsel oder durch Eintauchen auf die Oberfläche des zu emaillierenden Gegenstandes (Porzellan, Glas) aufgetragen und hier gleichmäßig verteilt. In gewöhnlicher Weise eingebrannt, soll diese Emaile stundenlang nachleuchten. (Mon. céram. Sprechsaal; Ind.-Bl. 20. 5.)

Über Phosphorkupfer und Phosphorsinn, von W. G. OTTO. Beide Verbindungen, welche zur Darstellung der Phosphorbronze benutzt werden, sind seit längerer Zeit Handelsartikel, und es kann keinem Zweifel unterliegen, daß sie als die geeignetsten Mittel angesehen werden müssen, welche gestatten, dem geschmolzenen Metalle die zur Reduktion des darin vorhandenen Oxydes nötige Menge Phosphor ohne Gefahr und ohne jeden Verlust in genau zu berechnender beliebiger Menge mit der größten Bequemlichkeit zuzuführen. Es kommen in dem Handel in neuester Zeit sog. „Phosphorbrote“ vor, welche den erwähnten Zweck in noch höherem Grade erfüllen sollen. Es ist im Grunde genommen gleichgültig, ob man sich zur Herstellung der Phosphorbronze des Phosphorkupfers oder des Phosphorzinns bedient, doch ist dem Phosphorkupfer insofern ein größerer Wirkungskreis geboten, als sich dessen Anwendung nicht allein auf die Darstellung der Phosphorbronze erstreckt, sondern auf Kupferlegierungen aller Art, ohne jeden Zinngehalt, wie Messing, Neusilber etc., sowie auch auf reines Kupfer, in welchen Fällen sich die Wirkung des Phosphors in nicht minderem Grade geltend macht. Ein weiterer Vorzug des Phosphorkupfers liegt ferner in dem Umstande, daß das Kupfer die größte Menge Phosphor aufzunehmen vermag und deshalb gestattet, das wirksame Agens in der kompensiertesten Gestalt zum Gebrauche darzubieten, auch ist man bei dessen Anwendung unabhängig in der Wahl der zur Verwendung kommenden Metallsorten. Der früher von mehreren Seiten her gemachte, bereits mehrfach widerlegte Einwand, als ob beim Eintragen von hochprozentigem Phosphorkupfer in das geschmolzene Metall sich eine beträchtliche Menge Phosphor nutzlos verflüchtige, muß auf das nachdrücklichste bestritten werden. Es kann im Gegenteil auf Grund sorgfältigst hierüber angestellter Versuche behauptet werden, daß selbst bei Anwendung von Phosphorkupfer mit höchstem Phosphorgehalt sich auch nicht der kleinste Bruchteil seiner eigentlichen Bestimmung entzieht. Von der Nichtigkeit jenes Einwandes kann man sich durch einen Versuch leicht überzeugen. Fände in der That eine derartige Verflüchtigung statt, so könnte diese bei der mehr

als 1000°C. betragenden Temperatur des geschmolzenen Metalles; doch nur unter gleichzeitiger Verbrennung des Phosphors geschehen, und müßte sich das sofort an dem Auftreten einer Phosphorflamme zu erkennen geben. Diese würde besonders leicht bemerkbar sein, wenn das Einbringen der geringen Menge des Phosphorkupfers in das flüssige Metall außerhalb des Schmelzofens geschehen würde. (Metallarbeiter 1882. 395. Darmstadt.)

Darstellung echter Veilchenseife auf kaltem Wege, von F. EICHBAUM. 48 Pfd. feinstes Cochinkosöl, 14 Pfd. frischer Talg, sowie 1½ Pfd. bestes Lagospalmöl werden geschmolzen und in einem Teile des ziemlich heißen Fettes 2 Pfd. pulverisierte und alkoholisierte Veilchenwurzel und 2½ Pfd. pulverisierte und alkoholisierte Pomeranzenschalen gleichmäßig verteilt. Diese Manipulation führt man am besten so aus, daß man in eine große Reibschale Veilchenwurzel- wie Pomeranzenschalen hineinsiebt und unter fortwährendem Reiben so lange Fett zusetzt, bis sich eine gleichförmige, ziemlich dünnflüssige Masse gebildet hat, welche dann der im Kessel befindlichen größeren Fettmenge zugeführt wird. Ebenfalls löst man unter Erwärmen in einigen Pfunden obigen Fettansatzes 1½ Pfd. flüssigen Storax und seilt diese Lösung dann vorsichtig durch ein Tuch zu der Fettmasse im Kessel. Unter beständigem Rühren läßt man hierauf die Fettmischung auf 26°R. erkalten, krückt dann in dieselbe auf bekannte Weise 31 Pfd. 38grädige Ätznatron- und 1 Pfd. 38grädige Ätzkalilauge und giebt die Seifenmasse, wenn sie Verband zeigt und aufliegt, nach vorherigem Parfümieren in die bereit gestellte Form. Parfüm zu dieser Seife: 250 g feinstes Lavendelöl, 135 g ff. Bergamotöl, 75 g Sassafrasöl, 70 g Perubalsam, 10 g Ceylonzimmtöl, 2—3 g Moschus. Der Moschus wird am besten mit etwas Milchwasser sehr fein zerrieben, dann mit den ätherischen Ölen angefeuchtet und darin verteilt. Die nach vorstehendem Verfahren hergestellte Seife zeigt zuerst zwar beim Schneiden noch keine schöne Farbe, auch der Geruch ist kein angenehmer; nach vierzehntägigem Stehen wird die Seife aber eine schöne braune Farbe erhalten haben, der Geruch wird ebenfalls ein feinerer, welcher mit dem Alter der Seife an Lieblichkeit gewinnt. (Seifenfabrikant 1882. 603.)

Bleichen von Geweben und Garnen ohne Chlor, von P. THOMAS. (D. P.) Das zu bleichende Objekt wird in einem steinernen oder hölzernen Behälter durchfeuchtet oder bei höheren Ansprüchen (an große Reinheit) in einem eisernen Kessel 12 Stunden lang stark ausgekocht, und zwar unter Zusatz von ca. 3¼ kg kaustischer Soda und 100 kg Material. Nachdem dies Vorverfahren vollendet ist, wird das Material abgekühlt und sodann in ein konzentriertes warmes Bad aus übermangansaurem Kali eingeführt und 15—30 Minuten lang darin belassen. Die Materialien werden dann aus dem übermangansauren Kalibade entfernt, abgekühlt und in ein Bad aus Borax und schwefliger Säure ca. 15—30 Minuten gebracht, resp. gelassen, wobei die schweflige Säure zugleich mit dem Borax anzuwenden ist. Die mit übermangansaurem Kali vorgebleichten Stoffe werden mit einem Präparate behandelt, welches durch Einwirkung von gasförmiger schwefliger Säure auf das Pulver von krystallisiertem Borax gebildet wird. Um dies Boraxbad herzustellen, werden 1000 g Borax in 100 l kaltem Wasser aufgelöst, welches vorher mit gasförmiger schwefliger Säure gesättigt war. Die bleichende Wirkung ist eine sehr auffallende Erscheinung und dürfte darin beruhen, daß einerseits die schweflige Säure, indem sie reduzierend auf die Farbstoffe wirkt und andererseits die Borsäure agiert, wobei sie eine ihr eigentümliche, auflösende Kraft für die Metalloxyde geltend macht. Der Effekt liegt jedenfalls in der gleichzeitigen Wirkung, denn wenn beide Stoffe nacheinander angewandt werden, ist das Resultat ein anderes. Hier ist auch zu bemerken, daß die Anwendung jener Stoffe allein bekannt ist. Nachdem die Faserstoffe dann ausgewaschen und getrocknet sind, sollen sie blendend weiß aussehen. (Centralbl. f. Textilind. 1882. 1115. Elberfeld.)

Eine neue Kältemischung, von E. MORITZ. Vf. hat beobachtet, daß beim Mischen von Schnee und Alkohol eine so bedeutende Temperaturniedrigung eintritt, daß sich diese beiden Substanzen recht wohl zur Herstellung von Kältemischungen eignen.

1. Versuch. 73 g Schnee und 77 g Alkohol absol. von +4°C. ergaben beim Zusammenmischen eine Temperatur von ca. -30°C. (Das Thermometer reichte leider nicht bis zu dieser Temperatur).

2. Versuch. 77 g Schnee und 77 g Alkohol absol. von +2°C. Die Temperatur sank auf -24,2°C.

3. Versuch. 77 g Alkohol von +1,5°C. und 77 g Schnee von -1°C. Zimmertemperatur +6,7°C. Die Temperatur sank auf -29,4°C.

4. Versuch. Gewöhnlicher Brennspiritus von 96° Tralles und Schnee gemischt. Zimmertemperatur 17,5°C. Der angewandte Spiritus hatte den ganzen Tag in einer Blechkanne im Zimmer gestanden. Leider wurde es versäumt, die Temperatur desselben zu bestimmen. Beim Mischen sank die Temperatur auf -20°C. Durch Anwendung einiger Vorsichtsmaßregeln, wie mögliche Verhütung des Wärmezufusses von außen, dürfte sich die Temperaturniedrigung noch weiter treiben lassen.

Die kurze Dauer des Schnees unterbrach diese Versuche, welche übrigens genügen dürften, um die Anwendbarkeit von Schnee und Alkohol zur Herstellung von Kältemischungen zu zeigen. Ein Hauptvorzug dieser Mischung wäre das vollständige Fehlen jeden Salzes und jeder Säure. (Chem. Ztg.; Pharm. Centralh. 24. 9—10.)

Über eine Blausäure abscheidende Drüse, von M. WEBER. Nachdem schon von Laien (Gärtnern) bemerkt worden war, daß gewisse Tausendfüßler (Fontaria), wenn sie ergriffen oder anderweitig gereizt werden, einen deutlichen Geruch nach Blausäure verbreiten, wurde von G. GELDENSTEDDEN auf chemischem Wege dargethan, daß in der That eine Produktion von freier Blausäure stattfindet. Die Bereitungsstätten sind, wie Vf. zeigt, gewisse Hautdrüsen, welche symmetrisch auf beide Längsseiten des Tieres verteilt erscheinen. Ihre Öffnungen sind unter dem Namen Foramina repugnatoria bekannt. Die Drüsenhäute liegen innerhalb des Gewebes des Fettkörpers. Die Gestalt eines Drüsenhäutchens ist länglich elliptisch und beträgt seine Länge 5 mm. (Arch. f. mikroskop. Anat.; Pharm. Centralh. 24. 44.)

Patente: LEMBACH und SCHLEICHER, Anilinfarbwerk Biebrich a. R. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Nitrobenzylchlorid, resp. Nitrobenzylbromid auf sekundäre und tertiäre Amine oder Phenole. (D. P. 14945. 21. Aug. 1880.) — F. M. LYTE, London. Verfahren zur Gewinnung von Blei und Silber aus gemischten Erzen. Das Verfahren bezieht sich auf die Bearbeitung solcher Erze, die sich wegen ihres annähernd gleichen spez. Gewichtes schwierig trennen lassen, wie z. B.: Bleiglanz, silberhaltige Bleisulfide, Bleiglanz mit Galmei oder Zinksilicaten, Kupfer- oder Eisenkies mit Blende oder Bleiglanz, vermengt mit Schwärzpat. (D. P. 13792. 9. Sept. 1880.) — MAJERT, W., Elberfeld. Darstellung eines blauen Farbstoffes. Einwirkung von Sulfocarbonsäure auf Nitrosodimethylanilin in salzsaurer Lösung und Behandlung des Produktes mit einem Oxydationsmittel, nachdem jenes zuvor mit Chlorzink und Kochsalz versetzt war. (D. P. 14581. 3. Aug. 1880.) — MICHAELIS, W., Berlin. Prüfung der Cemente und Cementmörtel auf ihre Zuverlässigkeit, Erhärtungsfähigkeit und Bindekraft. Behandlung der frisch bereiteten Cementproben in dampfdichten Apparaten 24 Stunden lang unter Hochdruck bei 140—180°, wonach die hydraulische Verhärtung vollendet ist. (D. P. 13808. 5. Okt. 1880.)

Inhalt: Aronstein, L., Umwandlung des Propylbromids in Isopropylbromid 84. — Eichbaum, F., Darstellung echter Veilchenseife auf kaltem Wege 96. — Eisenkitt 92. — Everitt, Härten von Kupfer 92. — Franchimont, A. P. N., Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Epichlorhydrin 84; Paraldehyd 89; Einwirkung von Säureanhydriden auf Aldehyde, Ketone und Oxyde 90. — Garlandat, Apparat zum Reinigen und Erfrischen der Luft 93. — Gernez, D., Erstarrungsdauer überschmolzener Körper 81. — Ihlec und Horne, Phosphoreszierende Emaile 94. — Isambert, Ammoniumsulfhydrat 82. — Kolbe, H., Über Baeyer's wissenschaftliche Qualifikation 88. — Lembach und Schleicher, Darstellung von Farbstoffen etc. 96. — Lyte, F. M., Gewinnung von Blei und Silber aus gemischten Erzen 96. — Majert, W., Darstellung eines blauen Farbstoffes 96. — Mallard und Le Chatelier, Verbrennung von Gasgemengen 82. — Michaelis, W., Prüfung der Cemente und Cementmörtel auf ihre Zuverlässigkeit, Erhärtungsfähigkeit und Bindekraft 96. — Moritz, E., Eine neue Kältemischung 95. — Otto, W. G., Phosphorkupfer und Phosphorzinn 94. — Randoll, Analyse eines Erzes auf Gold, Silber, Kupfer, Blei, Eisen und Schwefel auf nassem Wege 93. — Romburgh, P. van, Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf Epichlorhydrin 84; Einwirkung von Kaliumbenzoat auf Tribromhydrin 86; Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf Monochloraceton und auf Pyruvylbenzoat 86; Umwandlung der organischen Chloride in Jodide 87; die Isomeren des Monochlorallyljodids 87. — Schwarz, H., und Pojatzki, Rhodanzündhölzer 94. — Thomas, P., Bleichen von Geweben und Garnen ohne Chlor 95. — Weber, M., Über eine Blausäure abscheidende Drüse 96.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.



Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6-8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

A. Jarolimek, Über die *Beziehung zwischen der Spannung und Temperatur gesättigter Wasserdämpfe und gesättigter Kohlenwasserstoffe*. ZEUNER giebt für die Beziehung zwischen Druck und Volum gesättigter Wasserdämpfe die Formel $p^{0,98932} \frac{1,650}{v}$, (resp. $p v^{10,616} 1,704$) an.

Substituiert man diese Formel in ZEUNER's Zustandsgleichung für Wasserdampf:

$$pv = 0,004\,928\,7\,T - 0,187\,815\,\sqrt[4]{p},$$

so resultiert für die Beziehung zwischen Druck und Temperatur gesättigten Wasserdampfes folgende Relation:

$$T = 334,774\,p^{0,06068} + 38,106\,p^{0,25}. \quad \text{I),}$$

Diese Formel giebt nun nur allein für Spannungen bei $p = 1$ und $p = 8$ Atmosphären genaue Resultate.

Gegen die von REGNAULT bekannt gegebenen Erfahrungsergebnisse giebt die Gleichung I) für die Pressungen von $p = 2$ bis 7 zu große, und für $p = 0,0004$ bis 1, sowie für $p = 9$ bis 28 zu kleine Werte von T .

Vf. teilt nun eine Formel mit, welche für alle Werte von p , und zwar von $p = 0,0004$ bis zu 28 Atmosphären (und also zwischen den Temperaturen von -32° bis $+230^\circ$) äußerst genaue Resultate liefert, nämlich:

$$T = 326,7\,p^{0,04233} + 46,3\,p^{0,3039}. \quad \text{II)}$$

Vf. bringt noch eine zweite Formel zur Mitteilung, welche zwar nur für die höheren Pressungen, nämlich von 9 bis 28 Atmosphären genaue Werte von T liefert, dabei aber von sehr bemerkenswerter Einfachheit ist.

Setzt man nämlich:

$$\begin{aligned} t - 100 &= T - 373^\circ = x \\ 95 - p &= y \text{ und} \\ 94 &= r, \end{aligned}$$

so lautet die Formel des Vf's. . . . $x^2 + y^2 = r^2$.

Sie stellt also die Gleichung eines Kreises dar und schreibt sich auch:

$$t = 100 + 2\sqrt{94^2 - (95 - p)^2}. \quad \text{III)}$$

In der folgenden Tabelle (s. nächste Seite) sind die den verschiedenen Pressungen zugehörigen Werte von t , nach den Formeln I, II und III berechnet, ausgewiesen und zum Vergleich auch die Werte von t nach der REGNAULT'schen Tafel beigeetzt.

Bei gesättigtem Wasserdampfe entsprechen den neben angeführten Drucken p folgende Temperaturen, und zwar nach:

p	REGNAULT	ZEUNER's Formel I	JAROLIMEK's	
			Formel II	Formel III
at 0,00042	$t^{\circ} - 32$	$t^{\circ} - 59$	$t^{\circ} - 33,6$	—
0,00103	— 22	— 46,0	— 23	—
0,00605	0	— 16,6	0	—
0,03	+ 24,5	+ 13,4	+ 24,5	—
0,1	46,2	39,5	46,4	—
0,3	69,5	66,4	49,6	—
1	100	99,9	100	100
2	120,6	121,5	120,6	127,3
3	133,9	135,1	133,9	138,5
4	144	145	144	147,1
5	152,2	153,1	152,2	154,2
6	159,2	159,8	159,2	160,5
7	165,3	165,7	165,4	166,1
8	170,8	170,9	170,9	171,2
9	175,8	175,5	175,8	175,9
10	180,3	179,7	180,3	180,3
15	198,8	196,6	198,8	198,7
20	213	209,1	213	213,3
25	224,7	219,2	224,6	225,4
28	230,9	224,4	230,7	231,8
35	—	235,1	243,2	244,7
40	—	241,7	251	252,4
50	—	252,8	264,5	265
60	—	262,2	276,2	274
70	—	270,4	286,5	281,2
80	—	277,8	295,7	285,6
90	—	284,3	304	287,6
95	—	287,3	308	288

Stellt man die Beziehung zwischen Temperatur und Spannung graphisch dar, so hat die für gesättigten Wasserdampf verzeichnete Kurve auch für Kohlensäuredampf Geltung, wenn die Temperaturgrade in der Abscissenachse die gleichen Werte wie beim Wasserdampf behalten, jedoch statt von dem Siedepunkte des Wassers ($t = 100^{\circ}$) von dem Siedepunkte der Kohlensäure ($-78,2^{\circ}$) aus gezählt werden, und wenn den die Dampf-
 pressung darstellenden Ordinaten der 4,3fache Wert der Pressungen vom Wasserdampf beigemessen wird.

Da hierbei die Abscissenachse der unverändert gebliebenen Kurve soweit näher gerückt werden muß, um für den Siedepunkt wieder $p = 1$ auszuweisen, so ist hiernach der Dampfüberdruck der Kohlensäure in gleicher Entfernung vom Siedepunkte 4,3 mal so groß, als jener des Wasserdampfes.

So betragen die Temperaturen von:

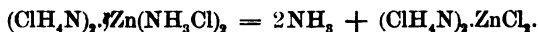
		0°	18,8°	78,2°	123,2°
		über dem Siedepunkte			
bei der Kohlensäure	$t =$	$-78,2^{\circ}$	$- 59,4$	0	$+ 45^{\circ}$
und beim Wasserdampf	$t_1 =$	100	118,8	178,2	223,2
letzterem entspricht der Druck .	$p_1 =$	1	1,89	9,52	24,3 at
oder ein Überdruck von	$p_1 - 1 =$	0	0,89	8,52	23,3
das 4,3fache hiervon beträgt . .	$p - 1 =$	0	3,8	36,6	100,1
somit die Pressung d. Kohlensä.	$p =$	1	4,8	37,6	101,1
was mit der Beobachtung	$p =$	1	4,6	38,5	100

sehr befriedigend übereinstimmt, demnach auf diese Weise die Pressung der Kohlensäure für jede Temperatur leicht zu regeln ist. (Monatsh. für Chem. 3. 835—37. Dez. [2.* Nov.] 1882. Hainburg.)

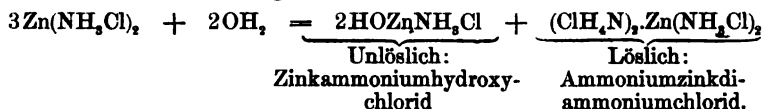
Robert Schiff, Über die *Kapillaritätskonstanten der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte*. (Ber. Chem. Ges. 15. 2965—75. 8. Jan. [Dez. 1882.] Modena.)

R. Nasini, Über die *Atomrefraktion des Schwefels*. (Ber. Chem. Ges. 15. 2878—92. 11. Dez. [27. Nov.] 1882. Berlin.)

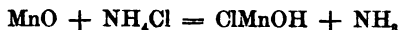
Edward Divers, Über das *Leclanché-Element und Einwirkung der Manganoxyde auf Ammoniumchlorid*. Zink wird durch eine Auflösung von Ammoniumchlorid langsam angegriffen, indem sich Wasserstoff entwickelt und eine Zinkverbindung anscheinend in Lösung geht. Die Lösung nimmt eine alkalische Reaktion und einen kaum wahrnehmbaren Geruch nach Ammoniak an. Die Natur der aufeinander wirkenden Substanzen, die Eigenschaften des Zinkdiammoniumchlorids und die allmähliche krystallinische Abscheidung dieses Salzes in einem LECLANCHÉ-Elemente lassen keinen Zweifel, daß die Zinkverbindung, welche in Lösung geht, Zinkdiammoniumchlorid, $(\text{ClH}_4\text{N})_2\text{Zn}(\text{NH}_3\text{Cl})_2$, in Verbindung mit Ammoniumchlorid ist. Erhitzt man die Lösung dieses Salzes, so findet höchst wahrscheinlich die Bildung von Zinkdiammoniumchlorid statt:



Die Lösung bleibt nach dem Abkühlen klar. Das Zinkdiammoniumchlorid wird durch Wasser allein in einen unlöslichen und einen löslichen Teil zersetzt. Jener bildet einen flockigen oder körnigen Niederschlag, wird aber beim Auswaschen zersetzt und konnte deshalb nicht analysiert werden. Der lösliche Teil enthält Zink, Chlor und Ammoniak oder Ammonium. Die Einwirkung des Wassers ist demnach wahrscheinlich:



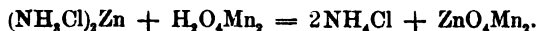
Frisch bereitetes Mangandioxyd, frei von anderen Oxyden, bleibt selbst bei längerem Digerieren mit einer Lösung von Ammoniumchlorid unverändert. Manganoxydul wird durch letzteres in der Kälte langsam und beim Erhitzen schneller angegriffen, wobei sich Ammoniak entwickelt, etwas Mangan in Lösung geht und der Rest, wie sich aus dem Farbenwechsel ergibt, eine auffallende Veränderung erleidet. Letzterer geht durch länger fortgesetztes Waschen an der Filterpumpe in Manganhydroxydul über, wobei gleichzeitig etwas Chlorid und Peroxyd (durch Einwirkung der Luft) auftritt; demnach scheint jener Rest ein Hydroxychlorid, HOMnCl , zu sein, welches nach der Gleichung:



entsteht. Das in Lösung gehende Mangan ist ohne Zweifel ein Doppelchlorid von Mangan und Ammonium.

Intermediäre Manganoxyside, natürliche wie künstliche, werden ebenfalls durch Ammoniumchloridlösung angegriffen, wobei sich etwas Mangan löst, und der Rest mehr und mehr die Zusammensetzung des Superoxydes annimmt. Selbst sehr vorzüglicher Pyrolusit giebt eine lösliche Manganverbindung, jedenfalls infolge der Gegenwart von etwas Psilomelan oder einer anderen Manganoxydulverbindung.

Zinkdiammoniumchlorid, gelöst in einer Lösung von Ammoniumchlorid, wirkt allmählich auf künstlich dargestelltes Manganhydroxyd, $\text{H}_2\text{O.Mn}_2$, nicht nur in der Weise, daß Mangan in Lösung geht, sondern auch, daß Zink als mangansaurer Salz gefällt wird. Durch wiederholtes Digerieren der Manganverbindungen mit der Lösung, Auswaschen mit Chlorammoniumlösung und dann mit Wasser, bis die Waschwässer kein Chlorid mehr enthalten, läßt sich das Zink leicht darin nachweisen, wenn auch nur in kleiner Menge. Die obige Reaktion entspricht jedenfalls der Gleichung:

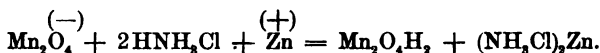


Natürlicher, gut krystallisierter Manganit, fein gepulvert und der Einwirkung derselben Lösung unterworfen, scheint kein Zink zu lösen.

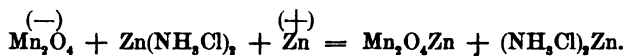
Zink und Mangansuperoxyd wurden in eine Lösung von Ammoniumchlorid gebracht: es wurde hierzu reines Dioxyd benutzt, dargestellt durch Erhitzen des Nitrates. Es trat geringe Wasserstoffentwicklung ein, Zink und Mangan gingen in Lösung und Ammoniak ward frei. Die Lösung setzte in Berührung mit der Luft eine dunkelbraune Substanz (Manganhydroxyd) ab, gerade so, wie eine ammoniakalische Manganolösung. Das feste Manganoxysid wurde nach einigen Wochen aus der Lösung entfernt, zweimal mit Chlor-

ammoniumlösung und dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen erschien es dunkelbraun und nicht krystallinisch; an eine Chlorammoniumlösung gab es Mangan und Zink ab. Eine quantitative Bestimmung ergab einen Gehalt von nur 92,5 p. c. Mangandioxyd; der Rest war Manganoxydul und Zinkoxyd nebst Spuren von Wasser.

Theorie des Leclanché-Elementes. Die obigen Versuche lassen auf die Vorgänge in dem Elemente schließen. Zuerst bildet sich $Mn_2O_4H_2$ und Zinkdiammoniumchlorid:



Durch überschüssiges Ammoniumchlorid wird die Zinkverbindung in Lösung erhalten bis zu ihrem Sättigungspunkte, worauf sie in dem Maße, wie sie sich bildet, auskrystallisiert. Eine sekundäre, die Polarisation veranlassende Wirkung ist folgende: die Manganverbindung wirkt lokal auf das gelöste Zinkdiammoniumchlorid und bildet Zinkmanganit und Ammoniumchlorid; die Bildung des Zinkmanganits aber findet bei geschlossener Kette unter Auflösung von neuen Mengen Zink rascher statt:



Der Zinkmanganit und der Wasserstoffmanganit bedecken das Mangandioxyd und beschützen es vor der primären Einwirkung des Ammoniumchlorids und Zinks, und hierdurch wird die Polarisation der Zelle verursacht.

Eine andere sekundäre Wirkung, welche die Depolarisation veranlaßt, geht in folgender Weise vor sich: das Ammoniumchlorid löst Manganoxydul und Zinkoxyd aus dem Manganit, jenes macht Ammoniak frei, wodurch die Lösung stärker alkalisch wird, als durch die Zinkverbindung:



Das Manganchlorür löst sich bei Gegenwart von Ammoniak als Doppelchlorid und durch die Lösung dieser Oxyde wird das Mangandioxyd des Manganits wieder aktiv. Die depolarisierende Wirkung verläuft langsamer, als die polarisierende und deshalb muß das Element immer wieder längere Zeit stehen, um seine ursprüngliche Kraft wieder zu gewinnen.

Endlich sind als lokale Wirkungen eine sehr schwache, aber doch bestimmt vorhandene Entwicklung von Wasserstoff an der Oberfläche des Zinks, und eine Absorption von Sauerstoff aus der Luft durch das Mangan in alkalischer Lösung zu nennen, durch welche letzteren Vorgang Wasserstoffmanganit und Ammoniumchlorid entstehen. (Chem. N. 46. 259-60. 8. Dez. 1882.)

2. Allgemeine Chemie.

J. E. Enklaar, Über die *Osmose der Salze und deren Beziehung zur Konstitution der Lösungen.* Diese Untersuchungen sind durch gewisse theoretische Erörterungen in LOTHAR MEYER's Werk: „Die modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die chemische Statik“ veranlaßt worden. Dieser Chemiker spricht sich dahin aus, daß eine eingehende Untersuchung über die inneren Bewegungen der Flüssigkeiten, ihre Reibung, ihre Leitungsfähigkeit und ihre Diffusion von einer großen Bedeutung für die Bestimmung der Molekulargewichte der Substanzen in flüssigem Zustande sein kann. Der Vf. will hierzu durch seine Versuche einen Beitrag liefern. Der benutzte Apparat bestand aus einem hohen cylindrischen Glase, welches ganz in ein Wasserbad von konstanter Temperatur eingetaucht war; in jenes wurde ein kleines Glas mit reinem Wasser gestellt und da hinein endlich das Gefäß aufgehängt, welches die zu untersuchende Flüssigkeit enthielt. Letzteres bestand aus einer unten mit Hasen- oder Kaninchenblase geschlossenen Glasglocke. Das Ganze war gegen äußere Einflüsse vollständig geschützt und die Temperatur wurde durch einen Thermoregulator konstant gehalten.

Die Resultate der Diffusionsversuche von GRAHAM, FICK und BEILSTEIN zeigen: daß die Diffusion der Salzmoleküle in Wasser proportional der Dichte der Salzlösung ist. Oder mit anderen Worten: daß unter sonst gleichen Bedingungen die Menge Salz, welche während der Diffusion durch eine Membran geht, proportional der Menge des gelösten Salzes ist. Da jedoch Zweifel an der Allgemeingültigkeit dieses Gesetzes bestehen, und da namentlich BEILSTEIN selbst aus seinen Versuchen schließt, daß das Gesetz vielleicht nur approximativ gültig ist, so führte Vf. eine Reihe vorläufiger Versuche aus, welche in Tabellen zusammengestellt sind:

Tabelle I.
Temperatur 30,5°; Dauer der Osmose 6 Stunden.

Menge des wasserfreien Salzes in 50 ccm der Lösung	Menge des Chlors, welches durch die Membran diffundiert ist	Menge des Chlors berechnet	Differenz	Natur der Membran
1. 5,846 g KCl	1,6028 g	1,6028 g	0	Kaninchenblase
2. 2,923 „	0,8014	0,8014	0	„
3. 1,4615 „	0,3971	—	—	„
4. 2,9223 NaCl	1,0212	1,0212	0	„
5. 1,4615 „	0,5106	0,5106	0	„
6. 2,923 NH ₄ Cl	1,1489	1,1489	0	„
7. 1,4615 „	0,5744	0,5744	0	„
8. 1,4615 NaCl	0,4752	0,4752	0	„
9. 0,7307 „	0,2376	0,2376	0	„
10. 0,3653 „	0,1170	0,1188	0,0018 g	„
11. 0,1826 „	0,0589	0,0594	0,0018	„
12. 1,5068 MgCl ₂	0,5975	0,5975	0	Hasenblase
13. 0,7534 „	0,2993	0,2987	0,0006	„
14. 0,3767 „	0,1489	0,1493	0,0004	„
15. 1,3033 CaCl ₂	0,4521	0,4521	0	„
16. 0,6516 „	0,2262	0,2260	0,0002	„
17. 0,3258 „	0,1120	0,1130	0,0010	„
18. 1,3033 „	0,4610	0,4610	0	„
19. 0,6516 „	0,2305	0,2305	0	„

Es geht aus diesen Resultaten hervor, daß das Gesetz der Proportionalität nicht, wie BEILSTEIN annimmt, nur eine Approximation, sondern ein exakter Ausdruck der That-sachen ist. Zwar beziehen sich die Versuche nur auf fünf Salze und auf eine geringe Zahl von Lösungen, allein trotzdem glaubt BEILSTEIN das Gesetz verallgemeinern zu können, wenigstens was die eigentlichen Salze betrifft. Inbezug auf die Salzsäure gilt die Meinung, daß sie bei einem gewissen Konzentrationsgrade Anomalien zeigt, allein wenn solche existieren, so erklären sich dieselben vielleicht durch Nebenumstände.

Wenn man zwei oder mehrere Salze in bestimmten Verhältnissen in Wasser löst und annimmt, daß dieselben in der gemeinschaftlichen Lösung ihre Diffusionsgeschwindigkeit bewahren und unabhängig voneinander durch die Membran gehen, so kann man durch Rechnung die Chlormenge bestimmen, welche in der Form der verschiedenen Salze hin-durch diffundiert. Der Vf. hat einige Versuche gemacht, um die Richtigkeit dieser An-nahme zu prüfen, indem er eine Lösung von zwei oder drei Salzen der Osmose unter-warf und die wirklich hindurch gegangene Chlormenge mit der berechneten verglich. Hierüber giebt die Tabelle II. auf der folgenden Seite Aufschluß.

Vergleicht man die Resultate der Tabelle II. miteinander, so ergibt sich, daß in den Versuchen 20—30 die Abweichungen zwischen den gefundenen und berechneten Chlorm-engen im allgemeinen nicht sehr groß sind; man kann sagen, daß sie sich innerhalb der Fehlergrenze bewegen. Dagegen findet eine beträchtliche Abweichung in den Resul-taten der Versuche 40 und 41 statt, was um so auffällender ist, wenn man sie mit dem Versuche 39 vergleicht, welcher mit denselben beiden Salzen ausgeführt wurde.

Die Übereinstimmung der Resultate bei den Versuchen 20—38 läßt sich auf zweierlei Weise erklären:

1. Es könnte sein, daß die Osmosegeschwindigkeit eines oder mehrerer Salze in dem-selben Maße abnähme, wie die eines oder mehrerer anderer zunimmt.

2. Es könnten sich Doppelsalze bilden von mittlerer Osmosegeschwindigkeit.

Die erste Annahme scheint nicht zulässig, denn nichts berechtigt zu dem Glauben, daß die Salze aufeinander einen so eigentümlichen Einfluß ausüben sollten. Was die zweite Annahme betrifft, so kann sie für die Chloride des Kaliums, Natriums und Am-moniums verworfen werden, welche, wie man weiß, nur eine schwache molekulare At-traktion aufeinander ausüben. Die Versuche zeigen deutlich, daß trotz der großen Ver-schiedenheiten der Konzentration die Geschwindigkeit des osmotischen Stromes doch immer gleich der Summe der eignen Geschwindigkeiten der Salze bleibt. Was diese drei Chloride betrifft, so wird man mit Recht annehmen können, daß jedes der Salze in

Tabelle II.

Temperatur 30,5° bei den Versuchen 20–24 und 38–41; 35,5° bei den Versuchen 25–37; Dauer der Osmose 6 Stunden.

Menge der wasserfreien Salze in 50 ccm Lösung	Menge des Chlors, welches durch die Membran diffundiert ist	Menge des Chlors berechnet	Differenz	Menge des Chlors, welches jedes der Salze durch die Membran treten läßt	Natur der Membran
20 { 1,4615 g NaCl 1,4615 KCl	0,9113 g	0,9113 g	0	NaCl: 0,5106 g KCl: 0,4007	Kaninchenblase
21 { 1,4615 „ 1,4615 NH ₄ Cl	0,9787	0,9751	0,0036 g	KCl: 0,4007 NH ₄ Cl: 0,5744	„
22 { 1,4615 KCl 1,4515 NH ₄ Cl	0,9290	0,9290	0	KCl: 0,3971 NH ₄ Cl: 0,5319	„
23 { 1,4615 NaCl 1,4615 NH ₄ Cl	1,0159	1,0177	0,0018	NaCl: 0,4752 NH ₄ Cl: 0,5425	„
24 { 1,4615 KCl 1,4615 NaCl	1,4148	1,4148	0	KCl: 0,3971 NaCl: 0,4752	„
25 { 1,4615 NH ₄ Cl 1,4615 NaCl	0,9149	0,9113	0,0036	NH ₄ Cl: 0,5425 NaCl: 0,5106	Hasenblase
26 { 1,4615 KCl 0,2923 NaCl	0,1808	0,1822	0,0014	KCl: 0,4007 NaCl: 0,1021	„
27 { 0,2923 KCl 0,7307 NaCl	0,4539	0,4556	0,0017	KCl: 0,0801 NaCl: 0,2553	„
28 { 0,7307 KCl 0,7307 NaCl	0,4539	0,4556	0,0017	KCl: 0,2003 NaCl: 0,2553	„
29 { 0,7307 NH ₄ Cl 1,4615 NaCl	0,5390	0,5372	0,0018	NH ₄ Cl: 0,2819 NaCl: 0,5106	„
30 { 1,4615 NH ₄ Cl 0,7307 NaCl	1,0762	1,0744	0,0018	NH ₄ Cl: 0,5638 NaCl: 0,2553	„
31 { 0,7307 KCl 0,7307 NH ₄ Cl	0,7321	0,7375	0,0054	KCl: 0,2003 NH ₄ Cl: 0,2819	„
32 { 0,2923 NaCl 0,2923 KCl	0,2978	0,2949	0,0029	NaCl: 0,1021 KCl: 0,0801	„
33 { 0,2923 NH ₄ Cl 0,7307 NaCl	0,4872	0,4822	0,0050	NH ₄ Cl: 0,1127 NaCl: 0,2003	„
34 { 0,7307 CaCl ₂ 0,7307 KCl	0,5149	0,5113	0,0036	NH ₄ Cl: 0,2819 NaCl: 0,2553	„
35 { 0,7238 CaCl ₂ 0,9528 NH ₄ Cl	0,5177	0,5172	0,0005	CaCl ₂ : 0,2560 KCl: 0,2612	„
36 { 0,7238 CaCl ₂ 0,7307 NH ₄ Cl	0,5354	0,5379	0,0025	CaCl ₂ : 0,2560 NH ₄ Cl: 0,2819	„
37 { 0,7238 CaCl ₂ 0,7534 MgCl ₂	0,5833	0,5868	0,0035	CaCl ₂ : 0,2560 MgCl ₂ : 0,3058	„
38 { 0,6516 CaCl ₂ 0,7534 MgCl ₂	0,5319	0,5363	0,0044	CaCl ₂ : 0,2905 MgCl ₂ : 0,3058	„
39 { 0,5345 NH ₄ Cl 0,9454 MgCl ₂	0,5742	0,5772	0,0030	NH ₄ Cl: 0,2023 MgCl ₂ : 0,3749	„
40 { 0,7445 KCl 0,9454 MgCl ₂	0,5798	0,5808	0,0010	KCl: 0,2059 MgCl ₂ : 0,3749	„
41 { 1,0253 KCl 0,6509 MgCl ₂	0,5337	0,5417	0,0080	KCl: 0,2836 MgCl ₂ : 0,2581	„
41 { 1,0253 KCl 0,6509 MgCl ₂	0,5326	0,5417	0,0091	KCl: 0,2836 MgCl ₂ : 0,2581	„

der gemeinschaftlichen Lösung seine eigene osmotische Geschwindigkeit behält. Was dagegen die Versuche mit den Lösungen betrifft, in welchen Chlorcalcium neben Chlorammonium oder neben den alkalischen Chloriden enthalten ist, so bleiben größere Zweifel übrig. Man könnte freilich die Abweichungen auf Beobachtungsfehler zurückführen, allein

der Vf. ist selbst der Ansicht, daß diese Beobachtungen noch nicht genügend sind, um einen solchen Schluß zu berechtigen. In der That zeigen die Resultate der Versuche 38 und 39, bei denen 1 Mol. MgCl_2 mit 1 Mol. NH_4Cl , resp. KCl gemischt ist, und die des Versuches 36 mit überschüssigem Chlormagnesium noch eine ziemliche Übereinstimmung mit der Hypothese, während im Gegenteil bei Versuch 40 und 41 mit 2 Mol. KCl auf 1 Mol. MgCl_2 Abweichungen auftreten, welche zu groß sind, um auf Beobachtungsfehler geschoben werden zu können. Wenn man sich erinnert, daß das Chlormagnesium mit den Chloriden der Alkalimetalle gut krystallisierte Doppelsalze bildet, so scheint die Annahme nicht unberechtigt, daß bei den Versuchen 40 und 41 die Abweichungen auf den Einfluß der Molekularkräfte zurückzuführen seien, die diese Salze gegenseitig auf einander ausüben. Der Vf. hat versucht, eine Erklärung hiervon zu geben. Er setzt voraus, daß bei den Versuchen 39 und 40 die beiden Chloride in dem Verhältnis, in welchem sie gemischt wurden, miteinander verbunden sind, und nimmt an, daß die so entstehenden Moleküle osmotische Geschwindigkeiten besitzen, die umgekehrt ihren Molekulargewichten sind. Geht man von dieser Hypothese aus und berechnet das Produkt des Molekulargewichtes in die relative Zahl der Salz-moleküle, welche durch die Membran gegangen sind, so erhält man die in der Tabelle III verzeichneten Resultate:

Tabelle III.
Temperatur $30,5^\circ\text{C}$.; Dauer der Osmose 6 Stunden.

Menge des wasserfreien Salzes in 50 ccm der Salzlösung	Menge des Chlors, welches durch die Membran gegangen ist	Relat. Menge der Salz-moleküle, welche d. die Membr. gegangen sind	Molekulargewicht der Salze	Produkte des Molekulargew. in die relative Zahl der Salz-moleküle	Natur der Membran
42. 1,6899 g MgCl_2 , KCl	0,5798 g	54,5	169,49	9237,2	Hasenblase
43. 1,6899 „ 2 KCl	0,5380	37,9	244,06	9249,2	„

Man sieht, daß die Produkte sehr gut miteinander übereinstimmen. Wenn man in derselben Weise, wie in Tabelle III die relative Zahl der Moleküle, welche 1,6899 g Chlormagnesium passieren lassen, berechnet, so findet man, daß die in den Versuchen 42 und 43 angegebenen Salze, verglichen mit Chlormagnesium, osmotische Geschwindigkeiten besitzen, welche etwas größer sind, als sie sein müßten, wenn diese Geschwindigkeiten im umgekehrten Verhältnis zum Molekulargewicht stehen. Wie man weiter unten sehen wird, ist es gleichwohl nicht das Molekulargewicht allein, das die Geschwindigkeit des osmotischen Stromes bestimmt.

Was die absolute Größe der Geschwindigkeit des osmotischen Stromes betrifft, so sagt LOTHAR MEYER in dem oben citierten Werke, daß die Geschwindigkeit der Moleküle im Innern der Flüssigkeit im allgemeinen abnimmt, wenn das Molekularvolum, und infolgedessen das Molekulargewicht zunimmt, ebenso wie dies bei den Gasen der Fall ist. Er fügt hinzu, daß der genaue Ausdruck des Gesetzes dieser Abhängigkeit noch nicht gefunden ist.

Vf. hat durch den Versuch konstatieren wollen, ob in der That eine so einfache Relation zwischen den Mengen der verschiedenen Salze, die unter gleichen Umständen die Membran passieren, und den Molekulargewichten besteht, und die sich folgendermaßen formulieren lassen würde: *Die molekularen osmotischen Geschwindigkeiten der Salze, welche aus ihren Lösungen in reines Wasser übergehen, stehen im umgekehrten Verhältnis zu den Molekulargewichten.* Zu diesem Zwecke führte Vf. Versuche mit den Chloriden der Alkalien und der alkalischen Erden aus. Folgendes sind die Resultate:

Tabelle IV.

Temperatur 30,5° bei den Versuchen 44—50; und 35,5° bei den Versuchen 51—57.
Dauer der Osmose 6 Stunden.

Menge des wasserfreien Salzes in 50 ccm der Salzlösung	ccm Silberlsg. zur Zersetzung des d. die Membran geg. Salzes berechnet für 1,4615 g Salz	Relat. Meng. d. Moleküle, die d. Membr. pass. haben, ber. für 1,4615 g des diffund. Salzes	Molekulargewicht der Salze	Meng. d. Salz., welches d. die Membr. geg. ist, ber. für 1,4615 g des diffund. Salzes	Natur der Membran
44. 1,4615 g NaCl	141	141	58,46	0,8243 g	Hasenblase
45. 1,4615 KCl	114	114	74,57	0,8501	"
46. 1,4615 NH ₄ Cl	156	156	53,46	0,8340	"
47. 1,3033 CaCl ₂	142,9	71,45	110,92	0,7925	"
48. 1,5068 MgCl ₂	163,4	81,7	94,92	0,0055	"
49. 2,04 SrCl ₂	101,7	50,85	158,42	0,8056	"
50. 2,1571 BaCl ₂	77,2	38,6	207,92	0,8026	"
51. 1,4615 NaCl ₂	145	145	58,46	0,8477	"
52. 1,4615 KCl	114	114	74,57	0,8501	"
53. 1,4615 NH ₄ Cl	158,5	158,5	53,46	0,8473	"
54. 1,3033 CaCl ₂	145,8	72,9	110,92	0,8086	"
55. 1,5068 MgCl ₂	167,3	83,65	94,92	0,7940	"
56. 2,04 BaCl ₂	104,6	52,3	158,42	0,8285	"
57. 2,1571 SrCl ₂	78,6	39,3	207,92	0,8171	"

Vergleicht man die Salzmenngen, welche durch die Membran gegangen sind, für eine bestimmte Menge des diffundierten Salzes, so sieht man, daß sie untereinander nicht sehr abweichen; trotzdem sind sie nicht gleich, wie es sein müßte, wenn die molekularen osmotischen Geschwindigkeiten nur von den Molekulargewichten abhängen.

Teilt man die Salze nach der Zahl der Chloratome, die in ihrem Molekül enthalten sind, in Gruppen, so erkennt man, daß innerhalb dieser Gruppen die Abweichungen des Gesetzes nicht sehr groß sind. Dies erweckt die Idee, daß bei der Erscheinung noch andere Kräfte mit ins Spiel treten, vielleicht die Wärme, die Form der Moleküle, die Natur der Membran etc. Gleichwohl ist es klar, daß das Molekulargewicht jedenfalls derjenige Faktor ist, der den Haupteinfluß ausübt.

Anwendung der obigen Hypothesen und Gesetze zur Auffindung der Konstitution der Lösungen. Das Gesetz von der Proportionalität und die Hypothese von der Unabhängigkeit der Salze bei der Erscheinung der Osmose können bis zu einem gewissen Punkte Aufklärung geben über gewisse chemische Änderungen innerhalb der Flüssigkeiten, unter anderem auch über die Frage, ob in wässrigen Lösungen zweier Salze partielle oder totale Zersetzung eintritt. Der Vf. hat eine Reihe von Versuchen nach dieser Richtung hin unternommen und vorläufig Gemenge von Salzen studiert, welche aus Kaliumacetat und den Chloriden der Alkali- und Alkalierdmetalle bestehen. In der folgenden Tabelle (siehe nächste Seite) sind die Resultate enthalten.

Hieraus ersieht man zuerst, daß der Versuch 58 nicht geeignet ist, um über die Frage Aufschluß zu geben, denn die Differenzen zwischen der dritten und vierten Kolonne sind zu klein. Bei den Versuchen 59 und 60 hat offenbar doppelte Zersetzung stattgefunden, und zwar, wie es scheint, vollständige. Bei Versuch 61 hat die Menge des Kaliumnitrates nur zur Zersetzung von etwa 60 p. c. des Chlorcalciums ausgereicht. Die Versuche mit Chlormagnesium und Kaliumnitrat zeigen ebenfalls eine Abweichung von der Regel. Bei den Versuchen 62, 63 und 64 ist offenbar soviel Nitrat vorhanden, als zur vollständigen Umwandlung des Magnesiumchlorids nötig ist. Da die osmotische Geschwindigkeit des Magnesiumchlorids kleiner ist, als die des Kaliumchlorids, so zeigen die Zahlen der Tabelle an, daß das erste dieser Salze nur zum Teil zersetzt wurde. Dieses eigentümliche Resultat verlangte eine weitere Bestätigung. Deshalb wurde bei den Versuchen 63 und 64 die Konzentration auf die Hälfte reduziert. Das Resultat ist, wie man sieht, vollständig übereinstimmend mit dem des 62. Versuchs. Ferner wurde bei den Versuchen 65–67 das Kaliumnitrat in einem großen Überschuße angewendet (mehr als 4 Mol. KNO₃ auf 1 Mol. MgCl₂). In diesen Fällen wurde, wie man sieht, alles Chlormagnesium zersetzt.

Die beobachteten Thatfachen sprechen zu Gunsten der obigen Hypothese, daß die bei den Lösungen des Chlormagnesiums mit Kaliumsalzen beobachteten Abweichungen

Tabelle V.
Temperatur 30,5°; Dauer der Osmose 6 Stunden.

Menge der wasserfreien Salze in 50 ccm der Salzlösung	Menge des Chlors, welche durch die Membran gegangen ist	Menge des Chlors, welches durch die M. hätte gehen müssen, wenn die ursprüngl. Salze in der Lösung fortbestehen	Menge des Chlors, welches durch die M. hätte gehen müssen, wenn sich Kaliumchlorid u. die betreff. Nitrate gebild. hätten	Natur der Membran
58) 0,7307 g NH_4Cl 0,7318 KNO_3	0,2837 g	0,2810 g	0,2814 g	Hasenblase
59) 0,7307 NaCl 1,264 KNO_3	0,2588	0,2500	0,2577	"
60) 0,6516 CaCl_2 1,188 KNO_3	0,2411	0,2260	0,2422	"
61) 0,6516 CaCl_2 0,731 KNO_3	0,2376	0,2260	0,2360	"
62) 1,3018 MgCl_2 12,77 KNO_3	0,5461	0,5163	0,5657	"
63) 0,6509 MgCl_2 1,385 KNO_3	0,2748	0,2581	0,2828	"
64) 0,6509 MgCl_2 1,385 KNO_3	0,2730	0,2581	0,2828	"
65) 0,6509 MgCl_2 12,923 KNO_3	0,2819	0,2581	0,2828	"
66) 0,6509 MgCl_2 12,923 KNO_3	0,2798	0,2581	0,2828	"
67) 0,6509 MgCl_2 12,923 KNO_3	0,2801	0,2581	0,2828	"

auf die Bildung eines Doppelsalzes, $\text{nMgCl}_2 \cdot \text{mKCl}$, zurückzuführen sind, welches wahrscheinlich beständiger ist als jedes der einfachen Salze. Hierbei mag daran erinnert werden, daß diese relative Beständigkeit sich auch bei der Lösung des Magnesiumammoniumchlorids wiederfindet, welches durch alkalische Carbonate nicht zersetzt wird.

Im ganzen folgt aus allen vom Vf. angestellten Versuchen, daß das Studium der Osmose ein ausgezeichnetes Mittel ist, um die Konstitution der Salze in Lösungen aufzuklären, worüber man durch rein chemische Reaktionen keinen Aufschluß erhält. Die Bildung von Krystallen, z. B. aus einer gemischten Salzlösung, wird niemals zur Entscheidung der Frage benutzt werden können, ob die in festem Zustande erhaltenen Salze schon in der Lösung präexistierten, oder ob sie sich erst im Momente der Abscheidung durch Wechselzersetzung bildeten, während die Osmose über diesen Punkt einen weit sicheren Aufschluß giebt.

Anhang. Über den Einfluß der Salzsäure auf die osmotische Geschwindigkeit des Chlornatriums. Auch über diesen Gegenstand hat der Vf. noch Versuche ausgeführt und sich dazu desselben Apparates bedient. Die Temperatur betrug 30,5° und die Dauer der Osmose sechs Stunden. Ein Versuch mit reiner Salzsäure zeigte, daß 0,5513 g derselben die Membran passierten, wenn beim Beginn des Versuches die Glocke 0,9115 g enthielt. Für Chlornatrium wurde nachgewiesen, daß seine osmotische Geschwindigkeit nur eine geringe Veränderung erlitt. Die Tabellen VI und VII geben die Resultate.

Aus den beiden Tabellen leiten sich folgende Resultate ab:

1. Wenn das Chlornatrium und die Salzsäure aus ihrer gemischten Lösung durch eine Membran in reines Wasser übergehen, so sind ihre osmotischen Geschwindigkeiten kleiner, als wenn jedes für sich diffundiert. Sie passieren daher die Membran nicht in völliger Unabhängigkeit voneinander.

2. Der durch die Salzsäure auf die osmotische Geschwindigkeit des Chlornatriums ausgeübte Einfluß variiert mit den Mengen der Salzsäure nur wenig. Es genügt schon eine sehr kleine Menge, um diesen Einfluß auszuüben.

3. Die Mengen Salzsäure, welche in einer Kochsalzlösung von bestimmter Konzentration durch die Membran in reines Wasser diffundieren, sind proportional den Salzsäuremengen, welche zu Anfang des Versuches in der Lösung vorhanden waren.

Die im dritten Satze ausgedrückte Relation ergibt sich aus den Ziffern der Tabelle VIII, wenn man daraus berechnet, wieviel Salzsäure bei jedem Versuch durch die Membran für

Tabelle VI.

Menge der Substanzen in 50 ccm Lösung	Mengen von NaCl u. HCl, welche durch die Membran ge- gangen sind		Mengen von NaCl u. HCl, welche nach der Rechnung durch die Membran hätten gehen müssen		Differenz zwischen der Beobachtung und Rechnung	
	NaCl	HCl	NaCl	HCl	NaCl	HCl
NaCl 1,4615 g HCl 0,9115 }	0,8243 g	0,5345 g	0,8301 g	0,5513 g	0,0058 g	0,0168 g
NaCl 1,4615 HCl 0,5496 }	0,8079	0,3208	0,8301	0,3307	0,0222	0,0099
NaCl 1,4615 HCl 0,3646 }	0,8184	0,2087	0,8301	0,2205	0,0117	0,0118
NaCl 1,4615 HCl 0,1823 }	0,8102	0,1058	0,8301	0,1102	0,0199	0,0044
NaCl 1,4615 HCl 0,07292 }	0,8067	0,0436	0,8301	0,0441	0,0234	0,0005
NaCl 1,4615 HCl 0,0182 }	0,8067	—	0,8301	—	0,0234	—

Tabelle VII.

Menge der Substanzen in 50 ccm Flüssigkeit	Menge von NaCl, welche durch die Membran gegangen ist	Menge von NaCl, welche nach der Rechnung durch die Membran hätte gehen müssen	Differenz zwischen der Beobachtung und Rechnung
NaCl 0,73075 g HCl 0,45575 }	0,33905 g	0,41505 g	0,02600 g
NaCl 0,73075 HCl 0,07292 }	0,38934	0,41505	0,02571
NaCl 0,73075 HCl 0,00734 }	0,39753	0,41505	0,01752
NaCl 0,73075 HCl 0,00183 }	0,4209	0,41505	0,00585

0,07292 g in der Glocke enthaltenen Säure durch die Membran gegangen ist. Die Tabelle VIII enthält die Resultate dieser Berechnung.

Tabelle VIII.

Menge der Substanzen in 50 ccm Flüssigkeit	Menge von HCl, welche durch die Membran ge- gangen ist	Menge von HCl, welche für 0,07922 g diffundiert ist
NaCl 1,4615 g HCl 0,9115 }	0,5345 g	0,04276 g
NaCl 1,4615 HCl 0,5469 }	0,3208	0,04277
NaCl 1,4615 HCl 0,3646 }	0,2087	0,04176
NaCl 1,4615 HCl 0,1823 }	0,1058	0,04230
NaCl 1,4615 HCl 0,07292 }	0,0436	0,04360

Victor Meyer, Bemerkungen über *Dampfdichtebestimmung*. (Ber. Chem. Ges. 15. 2775—78. 11. Dez. [15. Nov.] 1882. Zürich.)

O. Wallach, Zur *Nomenklatur komplizierter Azoverbindungen*. (Ber. Chem. Ges. 15. 2812—14. 11. Dez. [27. Nov.] 1882. Bonn.)

Eug. Lellmann, Über einen Fall von *physikalischer Isomerie*. (Ber. Chem. Ges. 15. 2835—37. 11. Dez. [27. Nov.] 1882. Tübingen.)

W. L. Goodwin, Über die *Natur der Lösung*. (Ber. Chem. Ges. 15. 3038—51. 8. Jan. [1. Aug.] 1882. Bristol.)

E. Wiedemann, *Die Volumänderungen und Umlagerungen wasserhaltiger Salze beim Erwärmen*. Das Verhalten der ROSE'schen, LIPOWITZ'schen und WOOD'schen Metalllegierungen bei Temperaturänderungen hatte Vf. zu dem Schlusse geführt, daß von den betreffenden Legierungen zwei oder mehrere Modifikationen existieren, welche bei der Änderung der Temperatur in einander übergehen, und daß dadurch die Unregelmäßigkeiten ihrer Volumänderungen erklärlich werden (WIED. Ann. 3. 237). Es erschien infolge dessen die Methode der Beobachtung von Volumänderungen besonders geeignet zum Studium der Molekularumlagerungen, und es wurden diese Versuche auf eine Reihe von wasserhaltigen Salzen ausgedehnt. Vf. bediente sich hierzu eines Dilatometers, das aus einem cylindrischen Gefäße bestand, welches oben eine weitere, zum Einfüllen des zu untersuchenden, fein gepulverten Salzes bestimmte und nachher zugeschmolzene Röhre besaß und unten eine Kapillarröhre, durch welche das Evakuieren des Apparates und das Füllen mit Quecksilber vorgenommen wurde; die Verschiebungen des Quecksilbers im Kapillarrohr maßen die Volumänderungen der Substanz mit Hilfe der hierzu notwendigen Daten und bei Einhaltung der hierbei notwendigen Vorsichtsmaßregeln. In einigen Fällen war der Apparat statt mit Quecksilber mit Öl gefüllt.

Bei den wasserhaltigen Salzen beobachtete man nun, abgesehen von den gewöhnlichen Ausdehnungserscheinungen, zunächst einen Wasserverlust, der sich in einer Trübung und einem Fleckigwerden der ursprünglich ganz blank erscheinenden Wand bemerklich machte. Dann vereinigte sich häufig das zwischen dem Salze verteilte Wasser; ein Teil des Salzes löste sich in demselben, und die Lösung erfüllte den obersten Teil des cylindrischen Gefäßes. In einem besonderen, ähnlichen Apparat konnte die Lösung von dem Salze getrennt werden, und durch Analyse beider konnte in einer Reihe von Fällen eine Auscheidung von neuen Salzen konstatiert werden.

Nach dieser, auch zur Entscheidung von chemischen Fragen verwendbaren Methode hat Vf. die Volumänderungen untersucht beim Erwärmen von I. Alaunen: Kaliumaluminiumalaun, Eisenammoniumalaun, Ammoniumaluminiumalaun; II. Sulfaten: Magnesiumsulfat, Zinksulfat, Eisensulfat, Nickelsulfat, Natriumsulfat; III. anderen Salzen: Natriumcarbonat, Natriumphosphat und Natriumacetat. Für jedes Salz sind die äußerlich wahrnehmbaren Erscheinungen beschrieben, die gemessenen Volumänderungen sowohl beim Erwärmen wie beim Abkühlen in Tabellen wiedergegeben und für Kaliumaluminiumalaun, wie für Magnesiumsulfat die sehr eigentümlichen Volumänderungen bei steigender und bei sinkender Temperatur graphisch dargestellt. Indem wegen dieser interessanten Details auf die Originalabhandlung verwiesen werden muß, soll hier als Beispiel in kurze nur nachstehendes angeführt werden:

Beim Kaliumaluminiumalaun trat zunächst bis etwa 50° eine regelmäßige Ausdehnung ein, auf welche dann eine bald schneller, bald langsamer verlaufende Kontraktion folgte, die sehr beträchtliche Dimensionen annehmen konnte. Sie war von einer Trübung der Wand begleitet, die einer Zersetzung des Salzes entspricht, bei höheren Temperaturen und bei fein gepulverten Substanzen verlief sie schneller als bei niedrigeren Temperaturen und grobkörnigem Material. Bei weiterem Erhitzen schmolz der Alaun bei etwa 90° unter starker Ausdehnung. Beim Abkühlen blieb der Alaun, indem er sich zusammenzog, im überschmolzenen Zustande flüssig, dann erstarrte er plötzlich unter starker Kontraktion; die sich ausscheidenden Krystalle waren teils spielförmig, teils Würfel. „Die Erscheinungen der Kontraktion rühren daher, daß zunächst beim allmählichen, ersten Erwärmen der Alaun sich im festen Zustande wie in der Lösung dissociiert. Die Ausdehnung bei der Abkühlung nach dem Erstarren würde dann dadurch bedingt sein, daß das unter Volumverringering stattgehabte Zerfallen des Alauns rückgängig wird, wodurch eine Volumvermehrung bedingt ist, infolge deren die Gefäße zersprengt werden. Diese Rückbildung ist aber nie vollkommen, da das Anfangsvolum nicht wieder erreicht wird.“ Wie groß diese Änderungen sind, lehren die Volume bei 20° vor und nach dem Erhitzen; das Volum hatte sich nämlich um 142 Teilstriche = 76,87 cmm verringert, und die Kontraktion betrug 1,42 p. c.

Als zweites Beispiel möge noch das Verhalten des Magnesiumsulfats hier folgen:

Zunächst fand bis etwa 50° eine regelmäßige, allmähliche Ausdehnung statt, bei 50° wuchs das Volum plötzlich in hohem Grade, es wurde Wasser abgegeben, was sich durch

das Auftreten dunkler Stellen an der Gefäßwand markierte. Von 50° aufwärts beobachtete man bis etwa 93° eine regelmäßige Volumzunahme. Schon etwas unter dieser Temperatur stiegen größere Flüssigkeitsmengen in den oberen Teil des Gefäßes, bei 93° trat eine starke Kontraktion ein, an welche sich dann bei konstanter Temperatur eine Ausdehnung anschloß, doch war letztere bei weitem kleiner als die Kontraktion. Zugleich schieden sich an der Wandung kleine Krystalle ab, und die ganze Masse teilte sich allmählich in solche Krystalle und in eine Flüssigkeit. Beim Erwärmen bis 100° folgte dann eine regelmäßige Ausdehnung. Beim Wiederabkühlen kontrahierte sich die Masse im ganzen regelmäßig; bei langem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur fand eine kleine Volumzunahme statt, beim Wiedererhitzen trat eine regelmäßige Ausdehnung ein. Von den bei 93° sich bildenden Krystallen wurden zwei Analysen gemacht, welche deren Zusammensetzung $= \text{MgSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ergaben. Nach den Versuchen von MARNAGAC enthält das bei 50° unter Wasserverlust sich bildende Salz gleichfalls sechs Moleküle Wasser; die vom Vf. ausgeführten Volumbestimmungen zeigten nun, daß diese beiden Salze eine wesentlich verschiedene Dichte besitzen. Es existieren daher zwei Modifikationen des Salzes $\text{MgSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Zum Schluß sollen hier noch die vom Vf. zusammengestellten Resultate der Arbeit wiedergegeben werden:

Die Untersuchungen zeigen, daß eine Reihe von Salzen schon vor dem Schmelzen sich umlagert. Durch dieselben haben wir ferner für das Zinksulfat und Magnesiumsulfat zwei neue Modifikationen kennen gelernt und ist die mit der Bildung derselben verbundene Volumänderung festgestellt worden.

Die bei den obigen Salzen erhaltenen Resultate haben indes außer für sich allein auch noch bei der Anstellung von anderen Untersuchungen ein Interesse. Bei Bestimmungen der Spannkraft muß man sich durch solche Vorversuche stets erst überzeugen, ob das untersuchte Salz innerhalb des betrachteten Temperaturbereiches bleibt oder nicht. Ist letzteres nicht der Fall, so ergeben die Messungen höchst komplizierte Resultate. Die Spannkraft entspricht z. B. beim Magnesiumsulfat unter 50° derjenigen von Krystallen mit $7\text{H}_2\text{O}$, oberhalb derselben aber einer Lösung des Sulfats in dem abgeschiedenen Wasser. Bei weiterer Temperaturerhöhung bildet sich nun noch die zweite Modifikation des sechsfach gewässerten Salzes, und es ist möglich, daß dadurch neue Komplikationen eintreten.

Bei Untersuchungen über die Lösungswärme u. s. w. der durch Erhitzen teilweise entwässerten Salzes muß man genau bestimmen, in welcher Form Wasser und Salz-anhydrid miteinander verbunden sind. Denn selbst bei gleichem prozentischen Wassergehalt kann der untersuchte Körper, wie beim Magnesiumsulfat, aus mehreren, wesentlich voneinander verschiedenen Salzen bestehen.

Jedenfalls verdienen die obigen Verhältnisse sowohl aus physikalischen als auch chemischen Gründen einer näheren Untersuchung, und Vf. hofft, hierüber baldigst weiteres mitteilen zu können. (WIED. ANN. 17. 561; Nf. 16. 16—17. 13. Jan.)

Mallard und Le Chatelier, *Untersuchungen über die Entzündung explosiver Gasgemenge*. Die Vf. benutzten zu ihren Versuchen Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd mit Luft.

1. *Entzündungstemperatur*. Um diese zu messen, bedienten sie sich eines Porzellanpyrometers, welches in einem Perrotoven erhitzt wurde; es funktionierte abwechselnd als Thermometer und als Explosionskammer. Durch einen Dreiweghahn aus Glas konnte man es einerseits mit einer Luftpumpe und andererseits mit den Röhren in Verbindung setzen, die mit Luft, resp. mit den zu untersuchenden Gasgemengen gefüllt waren. Um die Temperatur des Pyrometers zu messen, wurde es leer gepumpt und dann mit Luft gefüllt, deren Volum man maß. Hieraus ließ sich sehr leicht die Temperatur berechnen. Nachdem dies geschehen, pumpte man das Instrument wieder leer und ließ das Gasgemenge eintreten, wobei man sich überzeigte, ob bei der betreffenden Temperatur die Explosion eintrat oder nicht. Ersteres erkannte man sowohl aus dem Geräusch als auch aus der Volumänderung, welche die meisten Gasgemenge durch die Verbrennung erleiden. Hierbei wird vorausgesetzt, daß die Temperatur des Ofens eine gewisse Zeit konstant bleibt, was in Wirklichkeit kaum zu erreichen ist. Man mußte deshalb zwei Temperaturmessungen machen; die eine vor, die andere nach jedem Versuch, von denen man das Mittel nahm. Die Resultate können nur dann als hinreichend genau angesehen werden, wenn beide Temperaturen nicht sehr verschieden sind. Mit jedem Gasgemenge wurden mehrere Reihen von Versuchen ausgeführt bei Temperaturen, welche möglichst wenig voneinander verschieden waren. Die eine mußte oberhalb, die andere unterhalb der Entzündungstemperatur liegen. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate waren sehr übereinstimmend, wie die folgenden Reihen mit Knallgas zeigen.

1. Reihe		540—555°
2. "		552—577°
3. "		550—560°
4. "		557—562°
5. "		539—552°
6. "		552—557°
7. "		552—559°

Die Entzündungstemperatur dieses Gemenges liegt also bei 552°.

Bei anderen Gasgemengen haben sich die Vff. begnügt, die Temperaturgrenzen viel weiter zu nehmen; hätte man dieselben enger ziehen wollen, so wären zu viele Versuche nötig gewesen, die die Arbeit sehr verlängert haben würden. Folgendes sind die Resultate, wobei die angegebenen Temperaturgrade die Grenzen sind, innerhalb deren die Entflammungstemperatur liegt.

Wasserstoff.

1. Wasserstoff und Sauerstoff		(0,15 O, 0,85 H)		560—570°
" " "		(0,30 O, 0,70 H)		552—569°
" " "		(0,66 O, 0,33 H)		530—532°
2. Wasserstoff und Luft		(0,70 Luft und 0,30 H; oder		
		0,147 O, 0,30 H, 0,553 N)		552—553°
" " "		(0,30 Luft und 0,70 H; oder		
		0,63 O, 0,70 H, 0,237 N)		530—570°
3. Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure		(0,15 O, 0,35 H, 0,50 CO ₂)		562—592°
" " " "		(0,21 O, 0,49 H, 0,30 CO ₂)		560—595°

Kohlenoxyd.

1. Kohlenoxyd und Sauerstoff		(0,15 O, 0,85 CO)		630—650°
" " "		(0,30 O, 0,70 CO)		645—650°
" " "		(0,70 O, 0,30 CO)		650—680°
2. Kohlenoxyd und Luft		(0,70 Luft und 0,30 CO, oder		
		0,147 O, 0,30 CO und 0,553 N)		650—657°
3. Kohlenoxyd, Sauerstoff und Kohlensäure		(0,15 O, 0,35 CO, 0,50 CO ₂)		695—715°
4. Kohlenoxyd, Luft und Kohlensäure		(0,35 Luft, 0,15 CO, 0,50 CO ₂)		715—725°

Methan.

Methan und Sauerstoff		(0,70 O, 0,30 C ₂ H ₄)		600—650°
" " "		(0,30 O, 0,70 C ₂ H ₄)		640—660°

Das bemerkenswerteste Resultat dieser Versuche ist, daß die Entzündungstemperatur der Gasgemische wenig durch die Beimengung fremder Gase verändert wird. Die größten Abweichungen wurden bei Zusatz von Kohlensäure zu den Kohlenoxydgasgemengen beobachtet; auf das Wasserstoffgemenge ist der Einfluß ein geringer; hierdurch wird man zu der Annahme veranlaßt, daß die Entzündungstemperatur eines Gasgemenges durch die dabei auftretenden Verbrennungsprodukte beeinflusst wird.

Auf Gemenge von Methan und Luft konnte diese Untersuchungsmethode nicht angewendet werden, weil das Volum der Gase sich dabei nicht ändert, und auch keine so bedeutende Explosion stattfindet, daß dieselbe außerhalb des Pyrometers beobachtet werden konnte. Die Vff. haben versucht, die Entflammungstemperatur dieses Gemenges dadurch zu bestimmen, daß sie dasselbe durch eine im Ofen erhitzte Porzellanröhre leiteten; ein daneben aufgestelltes Luftthermometer gab die Temperatur annäherungsweise an. Von der Entzündung des Gemenges wurde man durch das Auftreten einer Flamme benachrichtigt, welche aus der Porzellanröhre heraus in eine zu diesem Zwecke daneben aufgestellte Glasröhre hineinschlug. Die Resultate dieser Versuche waren sehr abweichend: die Zahlen variierten innerhalb der Grenzen 600 und 750°. Diese Unbestimmtheit rührt wahrscheinlich von Temperaturdifferenzen zwischen der Verbrennungsröhre und dem Luftthermometer untereinander, sowie zwischen den verschiedenen Stellen der Apparate her. Auf alle Fälle liegt die Entzündungstemperatur dieses Gasgemenges unter 750, und wahrscheinlich in der Nähe von 640°. Dieses Resultat steht mit der Annahme, daß die

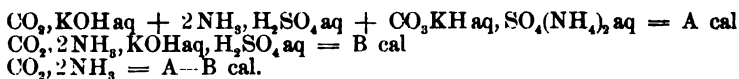
schlagenden Wetter sich erst über 1000° entzünden, im Widerspruch. Schon DAVY hatte erkannt, daß es unmöglich ist, ein solches Gemenge durch eine weißglühende Eisenstange zu entzünden; er nahm an, daß dies nur durch Flammen möglich sei. Diese Verschiedenheiten erklären sich durch den eigentümlichen Umstand, welcher die Entzündung der schlagenden Wetter begleitet. Die Vff. haben erkannt, daß sich die Gemenge von Methan mit Luft oder Sauerstoff, wenn sie in die Röhre oder in das Pyrometer gebracht werden, immer entzünden, wenn die Temperatur 800° beträgt, aber niemals sogleich, sondern immer erst nach einiger Zeit, während die Gemenge aus Wasserstoff und Kohlenoxyd mit Luft sofort explodieren. Wenn die Temperatur des Apparates wenig über der Entzündungstemperatur liegt, so dauert es mitunter fünf bis sechs Sekunden, ehe die Methanmenge explodieren; die Verzögerung wird immer geringer, je höher die Temperatur steigt, und bei 1000° ist sie nicht mehr wahrzunehmen. Man darf nicht annehmen, daß diese Verzögerung dadurch veranlaßt wird, daß die Gase eine gewisse Zeit brauchen, um sich zu erhitzen, denn bei den Versuchen mußte das Gleichgewicht der Temperatur in wenigen Zehnteln einer Sekunde eintreten. Die von DAVY konstatierte Thatsache erklärt sich leicht durch folgende Beobachtung. Wenn das Gas sich in Berührung mit einem erhitzten Metall bewegt, so erleidet es während einer ziemlich langen Zeit keine Temperaturveränderung. Wenn diese Erklärung richtig ist, so muß jeder Umstand, welcher die Zirkulation des Gases verhindert, die Entflammung beschleunigen; dies ist durch den Versuch vollständig bestätigt worden. Die Vff. haben den Versuch von DAVY wiederholt, indem sie statt des Eisenstabes einen umgekehrten eisernen Tiegel anwendeten. Die warmen Gase mußten sich in der Höhlung des Tiegels ansammeln und hier so lange bleiben, bis sie auf die Entflammungstemperatur erhitzt waren. In der That trat die Entzündung unter diesen Umständen stets ein, wenn der Tiegel nur auf gewöhnliche Rotglut erhitzt war. Die Vff. haben vergebens eine Erklärung dieser Erscheinung versucht. Die erste Hypothese ist die, daß das Methan bei 700° nicht entzündlich ist, daß es sich aber bei dieser Temperatur langsam in brennbare Produkte zersetzt. Die Verbrennung einer kleinen Menge der letzteren würde die Masse genügend erwärmen, um die Entzündung des noch nicht zersetzten Gasgemenges zu veranlassen. Allein es war unmöglich, die Zersetzung einer wahrnehmbaren Menge Methan zu konstatieren, wenn man das Gas eine Viertelstunde lang auf 800° erhitzte. Worin auch immer die Ursache dieser Erscheinung liegen mag, so besitzen doch die obigen Beobachtungen ein bedeutendes praktisches Interesse: sie zeigen, daß im Widerspruche mit der gewöhnlichen Annahme, rotglühende Körper, wie Drahtnetze, Asbest etc., unter gewissen Bedingungen die Entzündung der schlagenden Wetter bewirken und dadurch schweren Schaden anrichten können. (Bull. Par. 39. 2—6. 5. Jan. Paris, Soc. Chim.)

Jul. Thomsen, *Die Bildungswärme des Kohlenstofftetrachlorids und des Perchloräthylens*. (Ber. Chem. Ges. 15. 3000—2. 8. Jan. [Dez. 1882.] Kopenhagen.)

Jul. Thomsen, *Thermochemische Untersuchung über die Chlorverbindungen des Jods*. (Ber. Chem. Ges. 15. 3021—22. 8. Jan. [Dez. 1882.] Kopenhagen.)

Jul. Thomsen, *Thermochemische Untersuchungen über die Chlorverbindungen des Schwefels, Selen und Tellurs*. (Ber. Chem. Ges. 15. 3023—25. 8. Jan. [Dezemb. 1882.] Kopenhagen.)

F. W. Raabe, *Direkte Bestimmung der Verbindungswärme einiger Gase*. 1. *Ammoniumcarbamat*. LECHER (78. 721) hat die Verbindungswärme von CO₂ mit NH₃ auf indirektem Wege bestimmt:



Er erhielt bei zwei Versuchen 38817 und 36642 cal, also im Mittel 37700 cal als die gesuchte Verbindungswärme. Wenn man bedenkt, daß zehn verschiedene Bestimmungen gemacht werden mußten, so erscheint die Übereinstimmung der erhaltenen Resultate ziemlich befriedigend. Nichtsdestoweniger ist die Differenz an sich groß genug, um noch eine neue Bestimmung wünschenswert zu machen.

Der Vf. hat eine solche ausgeführt, indem er die beiden Gase CO₂ und NH₃ in trockenem Zustande miteinander mischte. Das hierzu benutzte Kalorimeter war ein modifiziertes Wasserkalorimeter nach BUNSEN, welches der Vf. in seiner Abhandlung ausführlich beschreibt. Im Mittel von sieben Versuchen, welche zwischen den Werten 39 000 und 39 630 schwankten, erhielt Vf. 39 300 als den wahrscheinlichsten Wert für die Wärmemenge, welche frei wird, wenn 44 g CO₂ und 34 g NH₃ sich zu 78 g Ammoniumcarbamat bei einer Temperatur zwischen 7—11° und einem Drucke von 765 mm verbinden. Um diese Zahl einigermaßen zu kontrollieren, bestimmte er noch die Lösungs- und Umwand-

lungswärme des Ammoniumcarbamates und fand dafür -3450 cal. THOMSEN und BERTHELOT fanden:

	THOMSEN	BERTHELOT
$\text{CO}_2, \text{aq}, 2\text{NH}_3, \text{aq}$	16 375	11 500 cal
CO_2, aq	5 882	5 600
$2\text{NH}_3, \text{aq}$	16 870	17 640.

Wenn man diese Werte in der thermochemischen Gleichung $\text{CO}_2, \text{aq}, 2\text{NH}_3, \text{aq} = -\text{CO}_2, \text{aq} - 2\text{NH}_3, \text{aq} + \text{CO}_2, 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2, 2\text{NH}_3, \text{aq} + \text{Umwandlung des } \text{CO}_2, 2\text{NH}_3, \text{aq}$ substituiert, so findet man für $\text{CO}_2, 2\text{NH}_3$ nach THOMSEN 42 500 und nach BERTHELOT 38 100 cal.

2. *Ammoniumchlorid.* Die Verbindungswärme von NH_3 und HCl zu NH_4Cl ist durch verschiedene Chemiker auf indirektem Wege bestimmt worden. THOMSEN, BERTHELOT, FAVRE und SILBERMANN führten die Bestimmung nach der thermochemischen Gleichung:



aus. FAVRE und SILBERMANN haben auch eine direkte Bestimmung versucht, indem sie die beiden Gase in trockenem Zustande mischten; sie erhielten die Verbindungswärme 39 770 cal, legen aber wenig Wert auf diese Zahl und ziehen die auf indirektem Wege erhaltene (43 240) vor. Sie scheinen das auf direktem Wege erhaltene niedrige Resultat durch die Annahme zu erklären, daß das poröse Ammoniumchlorid Ammoniakgas absorbiert. Diese Absorption würde zur Folge haben, daß man mehr Ammoniumchlorid in Rechnung bringt, als sich gebildet hat, andererseits müßte dadurch eine Temperaturerhöhung bewirkt worden sein, und im einen wie im anderen Falle würde man eine zu niedrige Zahl erhalten. Aus diesen Gründen wiederholte Vf. die Versuche von F. und S. Er erhielt im Mittel von vier Versuchen 44 460 cal, während auf indirektem Wege THOMSEN 41 899, BERTHELOT 42 700, FAVRE 43 240 cal erhielt. Hiernach erscheint im Widerspruch mit der Annahme von FAVRE und SILBERMANN die auf direktem Wege erhaltene Zahl eher zu hoch als zu niedrig zu sein. Der Vf. wagt nicht zu entscheiden, ob Absorption von Ammoniakgas durch das Ammoniumchlorid stattgefunden hat, noch aus welchem Grunde die von F. und S. erhaltene Zahl zu niedrig ausgefallen ist. Es ist nicht wahrscheinlich, daß die vom Vf. gefundene Zahl wirklich zu hoch ist, und obgleich man die Möglichkeit nicht leugnen kann, daß kleine Krystalle von Ammoniumchlorid, die sich im Kalorimeter gebildet haben, nach außen mit fortgeführt worden seien, so ist doch die Übereinstimmung unter den einzelnen Resultaten (44 363 bis 45 500 cal) eine derartige, daß man schwer eine solche sehr inkonstante Fehlerquelle annehmen kann. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 1. 158—166. Okt. [15. Juli.] 1882. Utrecht.)

Kleine Mitteilungen.

Über afrikanischen Guano, von PAUL WAGNER. Der Vf. berichtet, daß dieser Guano in neuerer Zeit mehrfach nach Europa eingeführt sei und sich wahrscheinlich bald weitere Verbreitung verschaffen werde. Wie bekannt, hat sich die Qualität des Peruguanos im Laufe der Zeit ganz bedeutend verschlechtert, so daß der heute auf den Markt gelangende nur etwa 7 p. c. Stickstoff besitzt, während früher der Gehalt an diesem so wichtigen Pflanzennährstoffe bis zu 14 p. c. betrug. Es kommt noch hinzu, daß der frühere Guano den Stickstoff zu $\frac{2}{3}$ in der Form von Harnsäure, Guanin und ähnlichen organischen Verbindungen enthielt, während dies beim heutigen nur zu $\frac{1}{4}$ der Fall ist, $\frac{3}{4}$ des Stickstoffes aber in der Form des Ammoniaks vorhanden sind, daher keinen höheren Wert besitzen, als der im schwefels. Ammoniak enthaltene, aber in letzterem Düngemittel billiger zu kaufende Stickstoff. Der afrikanische Guano scheint dagegen wieder dem früheren Perugano zu gleichen, denn eine dem oben genannten Gewährsmann zugesandte Probe hatte folgende Zusammensetzung:

0,02 p. c.	Stickstoff in Form von	Salpetersäure
4,57	„	„
10,09	„	„
		Ammoniak
		Harnsäure, Guanin und ähnlichen organischen Verbindungen

14,68 p. c. Gesamtstickstoff

ferner	3,05 p. c. Phosphorsäure, in Wasser leicht löslich
	6,70 " " nicht löslich
	9,75 p. c. Gesamt-Phosphorsäure und
	4,65 Kali.

Während also der afrikanische Guano nicht allein etwa doppelt soviel Stickstoff als der jetzige Peruguano enthält, ist auch die Form des ersteren eine sehr geeignete, indem mehr als $\frac{2}{3}$ in Guanin, Harnsäure etc. enthalten sind. Über den Preis des afrikanischen Guanos ist uns nichts bekannt geworden. (D. Allgem. Ztg. f. Landw., Gartenbau und Forstwesen; Ind.-Bl. 20. 38.)

Inhalt: Divers, E., Leclanché-Element und die Einwirkung der Manganoxyde auf Ammoniumchlorid 99. — Enklaar, J. E., Osmose der Salze u. deren Beziehung zur Konstitut. der Lösung. 100. — Goodwin, W. L., Natur der Lösung 107. — Jarolimsek, A., Beziehung zwischen der Spannung und Temperatur gesättigter Wasserdämpfe und gesättigter Kohlenwasserstoffe 97. — Lellmann, E., Physikalische Isomerie 107. — Mallard und Le Chatelier, Entzündung explosiver Gasgemenge 108. — Meyer, V., Dampfdichtebestimmung 107. — Nasini, R., Atomrefraktion des Schwefels 99. — Raabe, F. W., Direkte Bestimmung der Verbindungswärme einiger Gase 110. — Schiff, R., Kapillarkonstanten der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte 99. — Thomsen, J., Bildungswärme des Kohlenstofftetrachlorids und des Perchloräthylens 110; Thermochem. Untersuchung über die Chlorverbindungen des Jods 110; Thermochem. Untersuch. über die Chlorverbindungen des Schwefels, Selen und Tellurs 110. — Wagner, P., Afrikanischer Guano 112. — Wallach, O., Nomenclatur komplizierter Azoverbb. 107. — Wiedemann, E., Volumänderungen und Umlagerungen wasserhaltiger Salze beim Erwärmen 107.

ANZEIGEN.

Verlag von B. F. Voigt in Weimar:

Die
ERD-MINERAL-
und Lackfarben,
ihre Darstellung, Prüfung und
Anwendung.

Zum Gebrauche f. Fabrikanten, Techniker,
Farbwaarenhändler, Maler, Anstreicher etc.

Vierte Auflage
von
Dr. Stanisl. Mierzinski,
Fabrikdirektor.

Mit 51 in den Text eingedruckten
Holzschnitten.

gr. 8. Geh. 10 M.

Vorrätig in allen Buchhandlungen.

Im Verlage von Orell Füssli & Co.
in Zürich erschien soeben:

Leitfaden
für die
qualitative chemische Analyse
organischer Körper
von
Dr. G. Staedeler,
weiland Professor der Chemie an der Universität
und am eidgenöss. Polytechnikum in Zürich.

Mit einem Holzschn. und einer Spektraltafel

Achte Auflage
neu durchgesehen und ergänzt
von
Dr. Hermann Kolbe,
Professor der Chemie an der Universität in Leipzig.

Preis M. 1,60.

Diejenigen Herren Professoren, die das
Buch zum Zweck der Einführung prüfen
wollen, erhalten auf direktes Verlangen von
der Verlagsbuchhandlung mit Vergnügen ein
Freiexemplar.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6-8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

A. Wagner, Über die Ursache des Chlorgehaltes des aus chlorsaurem Kali bereiteten Sauerstoffgases. Chemisch reines chlorsaures Kali liefert ein von Chlor völlig freies Sauerstoffgas, wenn jede Einwirkung von organischen Substanzen oder von Kohlensäure ausgeschlossen ist. Dagegen liefert das käufliche chlorsaure Kali, auch schon ohne Beimengung von Braunstein und dergleichen unter allen Umständen chlorhaltiges Sauerstoffgas. Kohlensäure kann schon chemisch reines Kaliumchlorat in der Hitze so zersetzen, daß etwas Chlor frei wird, dieselbe Wirkung haben auch organische Substanzen, und eine Verunreinigung durch eben diese ist wohl meist die Hauptursache für einen Chlorgehalt des Sauerstoffgases. (Ztschrft. für analyt. Chem. 21. 508; Chem. Ind. 5. 380. Dez. 1882.)

E. Mulder und H. G. L. van der Meulen, Verhalten des Ozens bei Gegenwart von Platinschwarz. Zwei Versuche wurden ausgeführt, um dieses Verhalten festzustellen. Beim ersten verbanden die Vff. eine V-Röhre, welche ungefähr 8,5 g Platinschwarz enthielt, mit einer Ozonisationsröhre durch Siegellack nach der Methode von BERTHELOT (Essai de Mécanique chim. 1. 231 und 2. 366). Zuvor wurde ungefähr die Menge des Ozens der Luft (bei 0° und 760 mm) bestimmt, welche sich bildete, wenn man durch den Apparat einen Induktionsfunken von bekannter Länge und einen Sauerstoffstrom von bekannter Intensität gehen ließ. Diese Menge betrug etwa 60 mg in 1 l trockenem Sauerstoffe. Das Gewicht der Röhre mit dem Platinschwarz betrug vor dem Versuche 25,5094 g. Jedesmal, nachdem 1 l Sauerstoff den Apparat passiert hatte, wurde die Röhre von neuem gewogen. Man fand 25,5130, 25,5135 und 25,5155 g. Die geringe Gewichtszunahme muß auf etwas Feuchtigkeit zurückgeführt werden, welche unter anderem durch Einwirkung des Ozens auf die Korke entstanden sein mochte, da diese etwas gebleicht erschienen. Nachdem die Röhre einige Tage in einem Exsiccator gestanden hatte, betrug das Gewicht 25,508 g, woraus zu schließen ist, daß das Platinschwarz etwas Feuchtigkeit aus der Luft angezogen hatte. Erwägt man, daß bei diesem Versuche ungefähr $60 \times 3 = 180$ mg Ozon durch die Röhre gegangen sind, während alles Ozon zerstört wurde (das austretende Gas hatte nicht den geringsten Ozongeruch und gab mit Jodkaliumstärkepapier keine Reaktion) und daß $\frac{1}{2}$ davon von dem Platinschwarz hätte fixiert werden können (wie es arseniger Säure in wässriger Lösung und mit Quecksilber der Fall ist), so hätte die Gewichtszunahme der Röhre nicht weniger als 60 mg betragen müssen.

Der zweite Versuch wurde noch sorgfältiger ausgeführt, indem man den Apparat so einrichtete, daß das Ozon nur mit Glas und Platinschwarz in Berührung kam. Die Röhre mit dem Platinschwarz wurde, um sie vollständig zu trocknen, auf 100–110° in einem trocknen Luftstrome erhitzt. Gleichwohl gelang es nicht, ein absolut konstantes Gewicht zu erhalten wegen der außerordentlichen Hygrokopizität des Platinschwarz. Die Vff. leiteten deshalb durch die V-Röhre, welche ungefähr 4 g Platinschwarz enthielt, abwechselnd 1 l Sauerstoff und dann 1 l Ozon. Vor dem Versuche betrug das Gewicht der Röhre 31,833 g, und die Beobachtungen ergaben:

Für 11 Ozon	Gewicht: 31,834 g
„ Sauerstoff	„ 31,834
„ Ozon	„ 31,8355
„ Sauerstoff	„ 31,8365
„ Ozon	„ 31,837

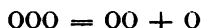
Zu diesen Versuchen diente eine andere Ozonisationsröhre, welche ungefähr 35 mg im Liter unter den Versuchsbedingungen ergab; im ganzen hatte man $35 \times 3 = 105$ mg Ozon, dessen dritter Teil 35 mg betragen haben würde. Das Resultat dieses zweiten Versuches ist also ebenso zweifellos wie das des ersten und man kann deshalb als höchst wahrscheinlich annehmen, daß das Platinschwarz die Eigenschaft besitzt, das Ozon zu zersetzen. Daß Wasserstoffsperoxyd, wenn es sich gebildet haben sollte, unter den Versuchsbedingungen bestehen bleiben könnte, ist unwahrscheinlich, weil es durch das Platinschwarz (s. u.) zersetzt wird. Es folgt also aus dem Vorhergehenden, daß das Ozon durch Platinschwarz in gewöhnlichen Sauerstoff zersetzt wird. Dies ist der erste bekannte Fall der Umwandlung eines Elementes in eine allotropische Modifikation unter dem Einflusse eines anderen Elementes, ohne daß diese chemisch aufeinander einwirken. Gleichwohl ist die Erklärung dieses Verhaltens nicht so einfach, als man annehmen sollte; jedenfalls sind folgende Fälle möglich:

1. Das Platinschwarz kondensiert das Ozon und dieses wird hierdurch in gewöhnlichen Sauerstoff umgewandelt:

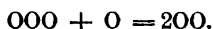


Wenn dies der Fall wäre, so ist es klar, daß eine wahrnehmbare Gewichtszunahme des Rohres hätte konstatiert werden müssen, da sich jedenfalls ein Teil des Ozons der Zersetzung entzogen hätte. Auf alle Fälle ist es nicht klar, daß das Ozon so außerordentlich leicht durch das Platinschwarz in dieser Weise zersetzt werden könnte, weil die Chance der Begegnung der Moleküle nicht sehr groß sein kann.

2. Das Ozon wird durch das Platinschwarz nach der Gleichung



zersetzt und das freie Sauerstoffatom bleibt in einer physikalisch-chemischen Weise mit dem Platin verbunden, bis ein anderes Ozonmolekül es zu befreien kommt:

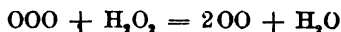


Die Chance dieser letzteren Bedingung scheint nicht sehr groß zu sein, während die Schnelligkeit, mit welcher die letzten Spuren Ozon im Ozonisationsapparate zersetzt werden können, sehr günstige Umstände voraussetzt.

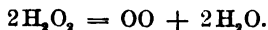
3. Solche günstige Umstände können dargeboten werden, wenn der durch das Platinschwarz kondensierte gewöhnliche Sauerstoff die Eigenschaft besitzt, das Ozon zu zersetzen. Allein dann muß der gewöhnliche Sauerstoff durch das Platinschwarz in irgend einer Weise zersetzt werden, weil er in unzersetztem Zustande mit Ozon keinen gewöhnlichen Sauerstoff geben könnte. Jedenfalls wird zur Zersetzung von OOO in OO und O Energie verbraucht. Die Annahme dieser teilweisen Zersetzung würde in theoretischer Beziehung keine Schwierigkeiten bieten, denn der gewöhnliche Sauerstoff, welcher in physikalisch-chemischer Weise mit Platin verbunden ist, kann nicht in seinem ursprünglichen Molekularzustande bleiben und es ist zu präsumieren, daß das Band der Sauerstoffatome sich durch die Attraktion des Platins schwächt. Gewöhnlich werden die Erscheinungen, welche bezug haben auf die quantitative Bestimmung des Gleichgewichtszustandes eines gegebenen Systemes von Molekülen gleicher oder verschiedener Natur bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Drucke und mitunter auch in einem gewissen elektrischen Zustande, mit dem Namen Dissociation zusammengefaßt; die Vff. möchten solchen Erscheinungen, die diesen sich nähern, den Namen *Dislokation* geben. Man kann dann annehmen, daß der gewöhnliche Sauerstoff durch den Einfluß des Platins *dislociert* wird, d. h. daß die Atome des kondensierten Sauerstoffmoleküles sich etwas voneinander entfernt haben. Man kann dann annehmen, daß diese Atome mit dem Platin in schwacher Verbindung sind und untereinander nur noch mit sehr geringer Kraft zusammenhängen. Es ist dann ebenso, als ob der Gleichung $OOO + O = 2OO$ Genüge geschähe. Man kann sich mit recht fragen, was aus dem anderen Sauerstoffatom wird, da doch beide zu gleicher Zeit frei werden müssen. Hierauf ließe sich antworten, daß dieses Atom leicht ebenfalls ein anderes Molekül Ozon finden könnte, allein es ist doch hauptsächlich die Wechselzersetzung, durch welche das Gleichgewicht wieder hergestellt werden kann (s. u.).

Wenn Platinschwarz auf Jodkaliumstärkepapper gelegt wird, so bläut es dasselbe gerade so, wie es durch OOO und H_2O_2 und notwendig auch durch freie Sauerstoffatome geschieht. Es scheint, daß dieser Versuch zu gunsten der folgenden Erklärung spricht.

4. In Gegenwart von Wasser kann Platinschwarz mit gewöhnlichem Sauerstoffe H_2O_2 bilden, welches das Ozon nach der Gleichung:

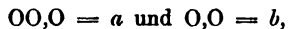


zerstört. Zugleich zersetzt das Platinschwarz auch das Wasserstoffsperoxyd:



Der Körper H_2O_2 würde also nur als Übergangsglied dienen, namentlich in dem Moment, wo er entsteht. Es scheint gleichwohl, daß die Gegenwart von Wasser für die Zersetzung des Ozons durch Platinschwarz nicht unbedingt erforderlich sei.

Von thermochemischem Standpunkte aus ist es gleichgültig, auf welche Art das Ozon zersetzt wird, vorausgesetzt, daß der Endzustand des Platinschwarz dem Anfangszustand gleich ist. Nehmen wir an, daß



so hat man (ohne auf die molekulare Kondensationswärme Rücksicht zu nehmen):



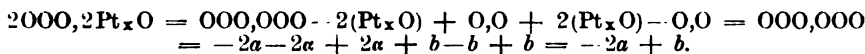
Bezeichnen wir die physikalisch-chemische Verbindungswärme des Platins mit einem Atom Sauerstoff durch:



so hat man:



Sobald Pt_xO zersetzt ist, bildet es sich wieder durch gewöhnlichen Sauerstoff. In Wahrheit ist also die thermochemische Reaktion folgende:



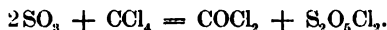
In der That würde die Reaktion bei Abwesenheit von Platin dieselbe sein, wenn die Ozonmoleküle untereinander nach folgender Gleichung:



aufeinander reagierten. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 1. 167—72. Okt. [28. April] 1882. Utrecht.)

E. Mulder und **H. G. L. van der Meulen**, *Thermische Untersuchungen über das Ozon*. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 1. 73—90 und 93—94; C.-Bl. 1882. 391.)

D. Konovaloff, Über das *Pyrosulfurylchlorid*. OGIER hat in neuester Zeit (82. 227) die Aufmerksamkeit auf das Pyrosulfurylchlorid gelenkt, indem er gezeigt zu haben meinte, daß diese Verbindung eine Ausnahme von dem AVOGADRO'schen Gesetze bilde, welcher Fall dadurch um so bemerkenswerter wäre, als er sich nicht durch eine Dissociation des Körpers erklären ließe. Die folgenden Untersuchungen des Vf's. sollen den Beweis liefern, daß dies nicht der Fall ist. Das Pyrosulfurylchlorid wurde nach der Methode von SCHÜTZENBERGER dargestellt, indem man im Wasserbade zweimal destilliertes Schwefelsäureanhydrid auf sein gleiches Gewicht Kohlenstofftetrachlorid (Siedepunkt 77°) einwirken ließ:



Eine mit Schwefelsäure durchtränkten Bimsstein gefüllte Röhre verhindert den Zutritt von Luftfeuchtigkeit zu dem Apparate. Alle Teile desselben waren zugeschnitten, also Korkverschlüsse vermieden. Dieselbe Vorsichtsmaßregel wurde bei der Destillation beobachtet. Nach achtstündigem Erhitzen erhielt der Vf. durch fraktionierte Destillation das Pyrosulfurylchlorid in reinem Zustande, welches bei 752 mm konstant bei 153° siedet. Eine andere Darstellung ergab dieselbe Substanz mit dem Siedepunkte 152,5° bei 740 mm. Das Pyrosulfurylchlorid ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 1,872 spez. Gewicht bei 0° und besitzt einen beträchtlichen Ausdehnungskoeffizienten. Durch Zusatz von Wasser, selbst in sehr geringer Menge, wird es trübe. Es zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam. Bei höherer Temperatur ist die Einwirkung des Wassers sehr energisch. Die Reinheit der Substanz wurde durch die Analyse bewiesen und die Dampfdichte nach der Methode von V. MEYER im Anilin- und Dinitrobenzoldampfe bestimmt.

Im ersteren Falle ergab sich in fünf Versuchen: 7,37; 7,2; 7,24; 7,41; 7,23; 7,39; im letzteren 7,27. Diese Versuche zeigen, daß die Dampfdichte des Pyrosulfurylchlorides

normal ist, denn die Theorie verlangt für $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}$, 7,43. Der Körper bildet also keine Ausnahme von dem AVOGADRO'schen Gesetze. Die Eigenschaften, welche der Vf. beobachtete, weichen beträchtlich von den bisher beschriebenen ab; so ist z. B. der Siedep. nach H. ROSE 145°, nach ROSENSTIEHL 145—150°, nach MICHAELIS 146° und nach OGIER 141°. Die von den genannten Chemikern beobachtete Dampfdichte (3,74—4,6) ist nur etwa halb so groß, als die Theorie verlangt. Der Vf. erklärt diese Widersprüche durch das Vorhandensein von Verunreinigungen, welche schwer durch die Analyse nachzuweisen sind. In der That giebt es eine Substanz, welche beinahe dieselbe Zusammensetzung, aber eine weit geringere Dampfdichte als das Pyrosulfurylchlorid besitzt, nämlich die von WILLIAMSON dargestellte Verbindung SO_3HCl , deren Dampfdichte bei 216° infolge der Dissociation nur gleich 2,3 gefunden wurde. Folgende Beobachtungen bestätigen dies. Reines Pyrosulfurylchlorid (Siedep. 153°) wurde mit einer fast gleichen Menge der WILLIAMSON'schen Verbindung, erhalten durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Schwefelsäure, gemengt, das Gemenge begann bei 140° zu siedend und hörte bei 146° auf. Sein Siedepunkt liegt also niedriger, als der seiner Komponenten (SO_3HCl siedet gegen 158°); das Gemenge ist also durch Destillation unzersetzbar. Die Dampfdichte des Gemenges (Siedep. 140—146°) wurde bei 210° gleich 4,01 gefunden. Das Pyrosulfurylchlorid wurde hierauf mit ungefähr 4 p. c. Wasser gemengt. Beim Erhitzen tritt Zersetzung ein, und die Flüssigkeit siedet bei 138°. Nach zwei Destillationen erhielt man eine zwischen 139 und 140° siedende Flüssigkeit, deren Dampfdichte (bei 210°) gleich 4,7° gefunden wurde. (C. r. 95. 1284—86. [18.*] Dez. 1882.)

J. Ogier, Über das *Pyrosulfurylchlorid*. Der Vf. widerspricht den von KONOVALOFF in der obigen Mitteilung gemachten Einwänden, als sei sein Produkt mit der WILLIAMSON'schen Verbindung $\text{S}_2\text{O}_5\text{HCl}$ verunreinigt gewesen. Die von ihm erhaltenen Resultate würden sich nur dann erklären, wenn eine derartige Verunreinigung mindestens $\frac{3}{4}$ der Substanz betragen hätte. Dies ist aber schwer anzunehmen wegen der besonderen Sorgfalt, die er sich gegeben hat, um die Gegenwart dieses Körpers zu vermeiden. Er bemerkt, daß ihm die Möglichkeit einer solchen Verunreinigung nicht entgangen ist, und daß sein Produkt bei der Analyse, übereinstimmend mit dem von KONOVALOFF dargestellten, 32,5Cl und 29,8S ergab, während die Verbindung $\text{S}_2\text{O}_5\text{HCl}$: 30,5Cl und 27,4S verlangt. Er gesteht hiernach nicht zu, daß die Substanz, die er in seinen Dampfdichteballons erhitzt hat, eine erhebliche Menge $\text{S}_2\text{O}_5\text{HCl}$ enthalten habe; allein man könnte fürchten, daß sich die Zusammensetzung während der Bestimmungen geändert habe. Das Verfahren von V. MEYER, dessen sich KONOVALOFF bediente, und das auch der Vf. zuerst anwendete, giebt in dieser Hinsicht keine Kontrolle; aus diesem Grunde wurde eine sehr große Zahl von Versuchen nach der Methode von DUMAS ausgeführt, welche gestatten, nachträglich die Identität des erhitzten Produktes nachzuweisen. Bei einem Versuche dieser Art, bei welchem man das Produkt aus dem Ballon extrahierte, ergab sich die Zusammensetzung desselben gleich 32,4Cl und 30,0S. Da man fürchten konnte, daß bei der Extraktion eine Dissociation stattgefunden und die gasförmigen, nicht kondensierbaren Produkte geliefert haben könnte, so wurde der ganze Inhalt eines Ballons analysiert, indem man denselben unter Kalilauge öffnete. Hierbei erhielt man 32,5Cl und 29,8S. Diese Zahlen scheinen in der That keinen Zweifel übrig zu lassen. Hierzu kommt noch, daß der Vf. die Dichtigkeit seines Produktes nicht nur unter gewöhnlichem, sondern auch bei vermindertem Drucke bestimmt hat. Wenn nun, wie KONOVALOFF annimmt, das Produkt wirklich aus zwei Flüssigkeiten bestanden hätte, welche sich durch Destillation bei gewöhnlichem Drucke nicht trennen ließen, so würde dies doch notwendig bei niedrigem Drucke der Fall gewesen sein nach den bekannten Gesetzen der Dampfspannungen, und man hätte demnach verschiedene Zahlen erhalten müssen. Die Hauptfehlerquelle bei diesen Versuchen scheint in einer Spur vorhandener Flüssigkeit zu liegen, wodurch etwas Schwefelsäure gebildet wird, welche sich nicht verflüchtigt und deshalb die Dichte sowohl in dem Apparate von MEYER, als auch in dem von DUMAS größer erscheinen läßt. (C. r. 96. 66—68. [2.*] Jan.)

O. Pavel, Über *Nitrosulfide* und *Nitrosocyanide*. (Ber. Chem. Ges. 15. 2600—15. 13. Nov. [Sept.] 1882. Heidelberg.)

A. Ditté, *Krystallisation des Chlorhydrates*. Stellt man das Chlorhydrat in der gewöhnlichen Weise dar, so bildet es eine weiche Masse, in welcher es unmöglich ist, Beobachtungen über die Krystallform der Verbindung zu machen. In folgender Weise kann man sehr gut ausgebildete Krystalle erhalten.

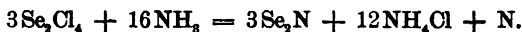
Man bringt das Chlorhydrat mit etwas überschüssigem Wasser in eine V-Röhre von großen Dimensionen, verschließt diese und erhitzt den Schenkel, welcher das Hydrat enthält, so, daß dieses sich zersetzt und das frei gewordene Chlor in dem anderen kalt gehaltenen Schenkel verdichtet wird. Läßt man dann den Apparat langsam abkühlen, so erhält man nach 24 Stunden innerhalb des Wassers eine kleine Menge krystallisiertes

Hydrat, während der größte Teil des flüssigen Chlors in diesem Zustande und in dem Schenkel, in dem es sich abgeschieden hat, geblieben ist. Die Krystalle innerhalb des Wassers bilden haufenförmig gruppierte Nadeln oder dem Farnkraute ähnliche Blättchen, wie solche häufig beim Salmiak beobachtet werden. Überläßt man dann den Apparat in einem Raume, dessen Temperatur wenig schwankt, sich selbst, und taucht den Schenkel, welcher die Flüssigkeit enthält, in ein Gefäß mit Wasser, so nimmt anfänglich die Menge der Krystalle zu; nach einem Monate ungefähr hat sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine Krystallhaut gebildet, während neue Krystalle in der Biegung der V-Röhre abgeschieden sind. Dieser beiderseitige Verschluss wird mit der Zeit so vollständig, daß er alle weitere Kommunikation zwischen dem Wasser und dem Chlor verhindert, und infolge dessen ist eine gewisse Menge Chlor durch Destillation aus dem freien Schenkel in den anderen übergegangen, welche eine flüssige Schicht oberhalb der Krystallmembran bildet. Es befindet sich nun in dem gekrümmten Teile der Röhre ein Absatz von Hydrat zwischen zwei Schichten von flüssigem Chlor und zugleich innerhalb einer Atmosphäre von gasförmigem Chlor unter deren Dampfdrucke, welchen diese Flüssigkeit etwa zwischen 12 und 18° besitzt. Unter diesen Bedingungen verwandelt sich dieser krystallinische Absatz allmählich in der Weise, daß die farnkrautähnlichen Blättchen verschwinden, und isolierte Krystalle entstehen, welche nach Ablauf eines Jahres zum größeren Teile 2–3 mm Länge erreichen. Die kleinsten wie die größten derselben sind sehr gut ausgebildet und vollkommen durchsichtig; ihre dunkel grünlichgelbe Farbe unterscheidet sich kaum von der des komprimierten Chlorgases; sie ist intensiver als die der wässrigen Chlorlösung in dem einen Schenkel der Röhre. Die Krystalle sind ziemlich stark lichtbrechend und scheinen dem regulären Systeme anzugehören. Man beobachtet vollkommene Oktaeder und wiederum andere, bei denen einige Flächen so entwickelt sind, daß hexagonale Tafeln entstehen; im allgemeinen erinnern die Krystalle sehr an die des Alauns. (C. r. 95. 1283–84. [18.*] Dez. 1882.)

Carl Langer und Victor Meyer, *Neue Untersuchungen über Chlor und Brom*. Vorläufige Mitteilung. (Ber. Chem. Ges. 15. 2769–75. 11. Dez. [15. Nov.] 1882. Zürich.)

S. Dyson, über *bromierte Kohlenstoffverbindungen, erhalten bei der Fabrikation des Broms*. Aus einem Nebenprodukte von der Brombereitung hat der Vf. Kohlenstofftetrabromid, Bromoform und Chlorobromoform abgeschieden. Alle drei wurden durch die Analyse, durch den Siedepunkt und durch Dampfdichtebestimmungen identifiziert. (Chem. N. 48. 275. 15. [7.] Dez. 1882. London, Chem. Soc.)

Verneuil, über *Selenstickstoff*. Derselbe ist von WÖHLER (59. 446) entdeckt. Es wird als ein orangegelbes, beim Handhaben sehr leicht explodierendes Pulver beschrieben. Man erhält ihn durch Sättigen von Selenchlorid mit Ammoniakgas unter starker Abkühlung. Der Vf. hat versucht, den Körper wie den Schwefelstickstoff nach der Methode von FORDOS und GÉLIS darzustellen, was sehr leicht gelingt. 10 g Selenchlorid werden mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff verrieben und in ungefähr 1 l derselben Flüssigkeit suspendiert. Es löst sich nur eine geringe Spur darin auf. Leitet man nun einen Strom von Ammoniakgas durch, so bildet sich ein flockiger Niederschlag von Chlorammonium; die Flüssigkeit färbt sich rosa, dann dunkelkochenillrot und entfärbt sich darauf wieder. Es scheiden sich dann braune Flocken ab, welche ein Gemenge von Chlorammonium, wahrscheinlich mit einer Verbindung von Selen und Selenstickstoff sind. Man fährt mit dem Einleiten von Ammoniak so lange fort, bis diese Flocken, die allmählich heller werden, zuletzt eine schöne hell orangegelbe Färbung angenommen haben. Die Flüssigkeit riecht dann stark nach Ammoniak. Von der Mitte der Operation bis zum Ende entwickelt sich Stickstoff. Man filtriert, wäscht mit Schwefelkohlenstoff, preßt ab und trocknet in einem Strome trockner Luft. Das orangegelbe Pulver ist ein Gemenge von Chlorammonium und Selenstickstoff; ersteres wird durch Waschen mit Wasser entfernt und dann an freier Luft getrocknet, dann durch siedenden Schwefelkohlenstoff gereinigt. Man erhält auf diese Weise 80 p. c. der theoretischen Ausbeute. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:



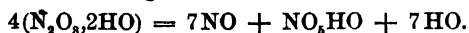
Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse bestimmt, wobei auch dargethan wurde, daß der Körper frei von Wasserstoff ist. Der Selenstickstoff ist ein hell orangegelbes, amorphes, in Wasser, Äther und absolutem Alkohol unlösliches, in Schwefelkohlenstoff sehr wenig lösliches, aus Benzol und Essigsäure krystallisierendes Pulver. Wenn er gut getrocknet ist, so explodiert er bereits durch gelinden Schlag. Beim Erwärmen tritt die Explosion gegen 230° ein. Er detoniert ebenso leicht als knallsaures Silber, aber weniger leicht als Jodstickstoff. Durch Kali wird er zersetzt, wobei sich Selen abscheidet. Die Lösung enthält selenigsaures Kalium und Selenkalium; aller Stickstoff entwickelt sich als Ammoniak. Chlorwasserstoffsäure wirkt in derselben Weise: man erhält selenigsaures

Ammonium und Chlorammonium in der Flüssigkeit. Wasser ist in der Kälte ohne Einwirkung, beim Sieden aber bewirkt es sehr leicht Zersetzung. Der Körper ist sehr wenig hygroskopisch, aus trockner Luft nimmt er nur 0,15 p. c. Wasser auf. (Bull. Par. 38. 548—50. 5. Dez. 1882.)

Berthelot und J. Ogier, Über die *untersalpetrige Säure und deren Salze*. 1. Teil. *Chemische Untersuchung*. DIVERS (71. 354. 460) entdeckte bei der Untersuchung der Reduktionsprodukte der Nitrite durch Natriumamalgam ein neues Salz, welches er Silberhypo-nitrit nannte und von dem er Zusammensetzung und Eigenschaften bestimmte. Später haben andere Chemiker (VAN DER PLAATZ 77. 721; MENKE 78. 609 und 690; ZORN 77. 593, 79. 212. 643, 82. 465) dieses Salz (auch Nitrosylsilber genannt) sowie dessen Derivate genauer untersucht. Sie geben ihm die Formel NO_2Ag . DIVERS bemerkt dabei nur, daß er etwa 1 p. c. Silber bei der Analyse zu wenig gefunden habe, und schreibt dies einer Verunreinigung zu. Die Vff. haben die Untersuchung dieses Silbersalzes und der untersalpetrigen Säure von neuem aufgenommen, und zwar vom chemischen und vom thermischen Gesichtspunkt aus.

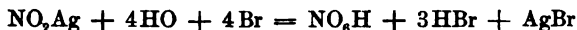
Die Darstellung des Silbersalzes erfolgte nach den Angaben von DIVERS. Um es in reinem Zustand zu erhalten, ist es notwendig, es noch einmal in verdünnter Salpetersäure aufzulösen und zu fällen, indem man genau durch Ammoniak neutralisiert. Man erhält es dann als gelben, sehr schwer löslichen Niederschlag. Das Salz erleidet eine merkliche Zersetzung schon beim Erhitzen auf 100° , wodurch der Silbergehalt bei der Analyse zu hoch wird. Es wurde deshalb im Vakuum getrocknet. Die Analyse ergab dann Zahlen, welche am besten mit der Formel $\text{N}_2\text{O}_5\text{Ag}$ übereinstimmen. Der freien untersalpetrigen Säure kommt demnach die Formel $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{HO}$ zu, wonach sie ein Sesquioxid des Stickstoffes wäre, das als Anhydrid die Formel N_2O_5 besitzt. Diese Formel stimmt auch am besten mit den Zersetzungen des Salzes überein. Wurde es in einem Strome trockner Kohlensäure erhitzt und die entweichenden salpetrigen Dämpfe in Natriumdicarbonat aufgefangen, so ergab die Analyse, daß letztere für 100 Teile des Salzes aus 14,5 NO_2 und 3,7 NO bestand. Die Bildung des Stickoxydes und des Silbernitrats ist bereits von DIVERS beobachtet, doch nicht quantitativ untersucht worden. Obige Zahlen stimmen nun aber besser mit der Formel $\text{N}_2\text{O}_5\text{Ag}$, als mit der früher angegebenen, NO_2Ag , überein, denn nach $\text{NO}_2\text{Ag} = \text{NO}_2 + \text{Ag}$ müßte man 21,7 NO_2 erhalten, während die Gleichung $\text{N}_2\text{O}_5\text{Ag} = \text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{Ag}$: 10,6 NO_2 und 13,4 NO_2 verlangt. Nun wurden aber tatsächlich nur 3,7 NO_2 gefunden, während 9,7 durch das Silber wieder absorbiert worden sind, und dabei eine neue Menge Silbernitrit und eine neue Menge (nämlich 3,8) Stickoxyd gaben $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{Ag} = \text{NO}_2\text{Ag} + \text{NO}_2$, wodurch sich die Gesamtmenge des entwickelten Stickoxydes auf 14,4 berechnet, während 14,6 gefunden wurden. Die Übereinstimmung ist demnach sehr befriedigend. Wird das Salz auf freiem Feuer erhitzt, so zersetzt es sich zuerst zu einem Gemenge von metallischem Silber und Silbernitrit, wodurch die Silberbestimmungen zu hoch ausfallen; erst durch lang fortgesetztes Erhitzen ist die Zersetzung eine vollständige.

Die Zersetzung des Silbersalzes durch verdünnte Säuren giebt eine Flüssigkeit, welche beim Sieden nach DIVERS' Angaben Stickoxydul entwickelt; die Thatsache ist richtig, aber die Reaktion ist weniger einfach, da das Stickoxydul nicht der ganzen Stickstoffmenge des Salzes entspricht. Um die Reaktion zu studieren, wurden 20 g Silberhypo-nitrit mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und das Produkt längere Zeit zum Sieden erhitzt, um sämtliche Gase zu verjagen. Hierbei erhielt man 134 ccm (reduziert) permanenter Gase, welche aus 94 ccm Stickoxydul und 40 ccm Stickstoff bestanden. Dieses Volum repräsentiert 5,9 p. c. gebundenen, resp. 2,5 p. c. freien Stickstoff; 1,4 p. c. Stickstoff waren in der Flüssigkeit mit dem überschüssigen Sauerstoff in Form von Salpetersäure verbunden geblieben. Diese Salpetersäure wurde durch Destillation isoliert und als Bariumnitrat bestimmt. Das Gewicht überstieg 3 p. c. Bei einem anderen Versuche im Vakuum erhielt man etwas mehr Stickoxydul, nämlich 12 p. c., entsprechend 7,6 gebundenem Stickstoff und 1,5 freiem Stickstoff; außerdem einige Prozent Salpetersäure. Man ersieht hieraus, daß die Zersetzung ziemlich verwickelt ist, wahrscheinlich der Hauptsache nach nach folgender Gleichung:



Es wurden ferner oxydierende Agenzien, Jod, Brom und Kaliumpermanganat auf das Salz zur Einwirkung gebracht. Jod in Jodkalium gelöst wirkte nicht wahrnehmbar auf die untersalpetrige Säure, und zwar weder auf die an Silber gebundene noch auf die durch verdünnte Salzsäure freigemachte ein. Die Oxydation durch Brom dagegen ist sehr charakteristisch. Man versetzte 2,0 g mit verdünnter Salzsäure und einer titrierten Lösung von Brom im Überschuss; nach mehrtägiger Einwirkung wurde das Brom wiederum titriert und aus den erhaltenen Zahlen das Atomverhältnis des Silbers und des bei der

Analyse absorbierten Broms berechnet. Bei sieben Versuchen erhielt man im Mittel das Verhältnis 1:3,67. Nach der alten Formel müßte die Zersetzung nach der Gleichung:



erfolgen, also 4 Atome Brom auf 1 Atom Ag absorbiert werden. Nach der neuen Formel dagegen würde die Umsetzung nach der Gleichung:



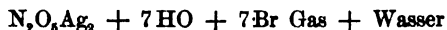
erfolgen, wonach auf 1 Atom Ag 3,5 Atome Br kämen. Die beobachteten Zahlen stimmen besser mit der letzteren Formel überein, besonders wenn man erwägt, daß die Analyse leicht etwas zu hohe Zahlen giebt, weil während der Arbeit etwas Brom verdampfen kann.

Die Oxydation durch Kaliumpermanganat giebt weniger regelmäßige Zahlen, indem der absorbierte Sauerstoff zwischen 4,6 und 8,9 p. c. schwankt. Wenn man indes mit einem großen Überschuss von Schwefelsäure arbeitete und alle Vorsichtsmaßregeln anwendete, so erhielt man bei vier Versuchen die Zahlen 8,3; 7,5; 8,4; 8,9, welche ziemlich gut mit 3 Äq. absorbiertem Sauerstoff übereinstimmen. Die nach der Oxydation erhaltenen Lösungen enthalten kein Ammoniak, entwickeln aber beim Erhitzen eine beträchtliche Menge Stickoxydul. Bei einem Versuche wurde der absorbierte Sauerstoff und zugleich das entwickelte Stickoxydul bestimmt. Man erhielt für 100 Teile Salz 8,30 und 8,0 NO. Diese Zahlen entsprechen nahezu der Umsetzungsgleichung:



Auch hierin erblickt der Vf. eine Bestätigung seiner Formel.

II. Teil. *Kalorimetrische Messungen.* Die Bildungswärme des Silberhyponitrits wurde durch Oxydation desselben mittels Brom und Wasser bestimmt und zwar in zweierlei Weise: indem man die Gesamtmenge des Broms auf einmal zusetzte oder indem man HCl und Brom successive einwirken ließ. Im ersten Falle erhielt man im Mittel 30,68, im zweiten 28,62 cal, also im Mittel aus beiden 29,65 cal. Hierbei wurde das Atomverhältnis des Silbers zum absorbierten Brom 1:3,71 (statt 1:3,5) gefunden. Wenn der Anfangszustand:



ist, so kommt man zu dem Endzustande durch folgenden Cyklus:

$$\begin{array}{rcl} \text{N}_2 + \text{O}_5 + \text{Ag}_2 & = & \text{N}_2\text{O}_5\text{Ag}_2 \quad \dots \quad x \\ 7(\text{H} + \text{O}) = 7\text{HO} & \text{entwickelt} & \dots \quad 34,5 \times 7 = +241,5 \\ 7\text{Br Gas} + \text{Wasser} & = & 7\text{Br gelöst} \quad \dots \quad + 29,0 \\ \text{Reaktion (für Ag}_2) & & \dots \quad + 59,3 \\ & & \hline & & x + 329,8. \end{array}$$

Wenn der Endzustand:



ist, so kommt man zu demselben Anfangszustande durch folgenden Cyklus:

$$\begin{array}{rcl} 2(\text{N} + \text{O}_5 + \text{H}) + \text{Wasser} & = & \text{NO}_2\text{H verdünnt} \quad + 97,6 \\ 5(\text{H} + \text{Br Gas}) + \text{Wasser} & = & 5\text{HBr verdünnt} \quad + 167,5 \\ 2(\text{Ag} + \text{Br Gas}) & = & 2\text{AgBr} \quad \dots \quad + 55,4 \\ & & \hline & & + 320,5 \text{ cal.} \end{array}$$

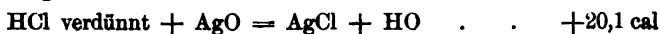
Da die beiden thermischen Summen gleich sind, so ist:

$$x = -9,3 \text{ cal.}$$

Dieses ist also die bei der Vereinigung der Elemente $\text{N}_2 + \text{O}_5 + \text{Ag}_2$ absorbierte Wärme. Für die Bildung des Salzes aus Stickstoff, Sauerstoff und Silberoxyd hat man:



Um zu der Bildungswärme der untersalpetrigen Säure selbst zu gelangen, wurde die bei der Einwirkung verdünnter Salzsäure auf das Silbersalz entwickelte Wärme gemessen; sie betrug für 1 Äq. Silber im Mittel 8,94, also für Ag_2 : +17,88 cal. Die freie untersalpetrige Säure ist nach ihrer Abscheidung übrigens beständig oder wenigstens während der Dauer des Versuches, wie die Übereinstimmung der auf verschiedenem Wege ausgeführten Brombestimmungen beweist. Da bei der Reaktion:



entwickelt werden, so folgt:

N_2O_3 verdünnt + $2AgO = N_2O_3Ag_2$ entw. + 40,2—17,9 = +22,3 cal,
also + 11,15 für jedes gebundene Äquivalent Silberoxyd. Hiernach hat man:



Die untersalpetrige Säure entsteht also aus den Elementen unter Wärmeabsorption, was nach der geringen Beständigkeit derselben vorauszusehen war. Die Umwandlung in Salpetersäure durch Oxydation entwickelt:

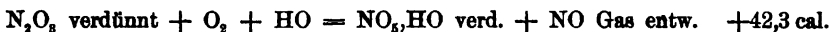
N_2O_3 verdünnt + $O_7 + 2HO = 2(HO_3HO)$ verdünnt . +67,2 cal,
also 9,6 cal für jedes Äquivalent gebundenen Sauerstoff. Diese Zahl ist kaum höher als die, welche man für die Umwandlung der gelösten salpetrigen Säure in verdünnte Salpetersäure erhält, nämlich:



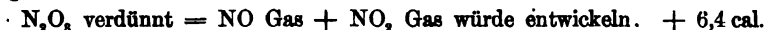
oder 9,25 cal für 1 Äq. gebundenen Sauerstoff.

Wenn man aber diese beiden Umwandlungen vergleicht, so zeigt die Rechnung, daß durch Oxydation der untersalpetrigen Säure zu salpetriger Säure etwas mehr Wärme, nämlich +10,1 für 1 O Äls durch die der salpetrigen Säure zu Salpetersäure entwickelt wird. Für die Umwandlung der Salze beider Säuren würde man +10,4, resp. + 8,6 cal erhalten.

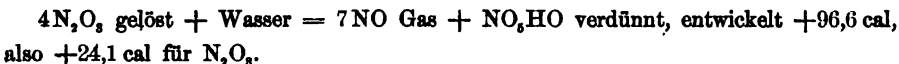
Die Oxydation durch Kaliumpermanganat unter Bildung von Stickoxydul ergibt:



Die langsame Zersetzung der untersalpetrigen Säure in Berührung mit der atmosphärischen Luft unter Bildung von Stickoxydul ist wahrscheinlich von einer analogen Oxydation des Stickoxydes, welches sich dabei bildet, begleitet. Die reine und einfache Spaltung:

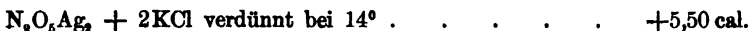


Das Stickoxydul kann übrigens auch ohne Stickoxyd gebildet werden, wie folgende Gleichung zeigt:



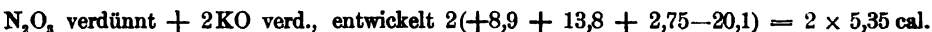
Die Verbindungen von der Art der untersalpetrigen Säure besitzen eine Unbeständigkeit und eine Mannigfaltigkeit der Reaktionen, welche sich durch ihre endothermische Bildung erklären; gleiche Erscheinungen kennt man in der Reihe der niederen Oxyde des Schwefels und des Phosphors, ohne von dem Oxyammoniak zu reden, welches ebenfalls leicht Stickoxydul giebt.

Die Vff. haben auch die Neutralisationswärmen der untersalpetrigen Säure durch Alkalien zu bestimmen versucht, indem sie das Silbersalz durch alkalische Chloride zersetzten. Die Reaktion ist fast momentan. Es wurde erhalten:

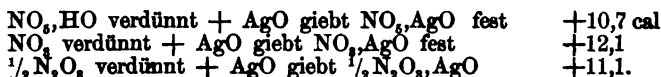


Mit Bariumchlorid war die Wärmeentwicklung bedeutender, aber die Erscheinung ist hier wegen einer teilweisen Abscheidung des untersalpetrigsauren Baryts nicht so einfach. Mit Chlorammonium tritt eine eigentümliche Zersetzung ein, wobei Ammoniak frei wird, was auch DRIVERS beobachtet hat.

Nach der oben erhaltenen Zahl erhält man für die Verbindung des Kalis mit der untersalpetrigen Säure bei 14° :



Vergleicht man nun diese Resultate mit den für die anderen beiden Säuren des Stickstoffes erhaltenen:



Für die Verbindungen mit Silberoxyd erhält man also beinahe die gleichen Werte; für Kali dagegen, wobei sich lösliche Salze bilden, sind die Resultate anders:

NO_2 , HO verdünnt + KO verdünnt	.	.	.	+13,8 cal
NO_2 verdünnt + KO verdünnt	.	.	.	+10,6
$\frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_5$ verdünnt + KO verdünnt	.	.	.	+5,4

Hieraus erkennt man die abnehmende Stärke der Säuren in dem Maße, wie sich ihr Sauerstoffgehalt vermindert. (C. r. 96. 30—35 und 84—88. [2.*] und [8.*] Jan.)

Die neueren Arbeiten über Chlorophyllfunktion, Assimilation und Atmung der Pflanzen, dargestellt

von

Dr. ROBERT SACHSSE.

Die Versuche, welche man bis auf die neueste Zeit gemacht hat, um die Thätigkeit des Chlorophylls bei der Assimilation aus einer bestimmten Eigenschaft desselben zu erklären, knüpfen sämtlich an dessen hervorragendste Eigenschaft, seine Farbe, an. Man ging dabei von dem Gedanken aus, daß diejenigen Lichtstrahlen, welche vom Chlorophyll absorbiert werden und als solche verschwinden, die zur Reduktion der Kohlensäure nötige chemische Arbeit liefern. Das Absorptionsspektrum des Chlorophylls zeigt nun, abgesehen von einigen unwesentlichen, über das Spektrum verstreut liegenden Bändern namentlich zwei durch sehr starke Absorptionsbänder ausgezeichnete Regionen. Es ist dies der brechbarste Teil des Spektrums, etwa von der FRAUNHOFER'schen Linie *F* angefangen, und im weniger brechbaren Teile der von den Linien *B* und *C* begrenzte schmale Raum in Rot. Trotz der ganz auffallenden Erscheinung dieses zwischen *B* und *C* liegenden Bandes kommt indes, wie WOLKOFF (Verhandl. des naturhist. Vereins zu Heidelberg [N. F.] 1. 204) gezeigt hat, nicht diesem roten Spektralbezirke die stärkste Absorption zu, sondern vielmehr dem anderen brechbareren Teile des Spektrums. Das Auge trägt nur deshalb, weil die Wahrnehmung des Streifens im Rot durch den Kontrast der benachbarten, hell erscheinenden Teile des Spektrums unterstützt wird, und weil ferner derselbe Streifen verhältnismäßig schmal und scharf abgeschnitten ist. Andererseits verläuft die Absorption im brechbareren Teile des Spektrums wenig scharf begrenzt über größere Räume und überdies in Regionen des Spektrums, welche für unsere Augen überhaupt lichtschwach erscheinen, so daß von einer Kontrastwirkung keine Rede sein kann. Hätte man somit die Absorptionsfähigkeit allein als Maßstab für die Wirksamkeit der Strahlen auf die Zelle gelten lassen, so hätten die brechbarsten auf die chemischen Vorgänge in der Zelle den stärksten Einfluß ausüben müssen. LOMMEL, der Hauptvertreter dieser Ansicht, entschied sich trotzdem für die roten Strahlen, weil diesen zugleich eine große mechanische Intensität oder Wärmewirkung zukommt.

Durch genaue Versuche wies später PFEFFER, wie früher schon DRAPER und SACHS, nach, daß die Reduktion der Kohlensäure überhaupt nicht wahrnehmbar mit der Absorptionsfähigkeit des Chlorophylls für gewisse Strahlen zusammenhänge, daß vielmehr die gelben, gerade wenig absorbierbaren Strahlen in dieser Richtung die wirksamsten sind. Durch diese Arbeit von PFEFFER schien wenigstens dieser Punkt der Chlorophyllforschung erledigt zu sein, wenn nicht neuere Versuche TH. W. ENGELMANN's die Frage wieder in ihre alte Unsicherheit zurückgelenkt hätten.

ENGELMANN (PLÜG. Archiv 25. 285) bediente sich zu diesen Versuchen seiner sogen. Bakterienmethode. Die gewöhnlichen Fäulnisbakterien, namentlich die kleineren Formen (Bacterium termo, COHN) besitzen ein so bedeutendes Sauerstoffbedürfnis, daß sie sofort in Bewegung geraten, sobald ihnen Sauerstoff geboten wird, und sich um die Quelle desselben schwärmend anhäufen. Bringt man nun in einen an bewegungsfähigen Bakterien reichen Tropfen einige grüne Zellen, bedeckt mit dem Deckglase und stellt eine oder mehrere dieser Zellen im gut erleuchteten Gesichtsfelde des Mikroskops ein, so sieht man, wie sich in kurzer Zeit lebhaft schwärmende Bakterien um diese Zellen anhäufen. Nach dieser Methode, deren Prinzip hier nur kurz angedeutet werden konnte, ist es möglich, aus der Anhäufung der Bakterien und der Intensität ihrer Bewegungen die Größe der Sauerstoffausscheidung aus einer Pflanzenzelle zu beurteilen.

Die mit diesem Hilfsmittel angestellten Versuche ergeben nun das von dem PFEFFER'schen sehr abweichende Resultat, daß das Maximum der Lichtwirkung nicht im Gelb, sondern im Rot zwischen B und C liegt. Die Abweichung erklärt sich, wie ENGELMANN meint, genügend aus dem Umstande, daß bei dem bisher üblichen Methoden makroskopische Objekte (Blätter, ganze Pflanzen) benutzt werden mußten, bei denen man es mit der Wirkung des Lichts auf eine Anzahl aufeinander folgender chlorophyllhaltiger Zellen zu thun hat. Nur die oberflächlichste erhält nahezu unverändertes Licht. Bei den tieferen macht sich die Absorption der oberflächlichen geltend, die vor allem die roten Strahlen zwischen B und C, also nach ENGELMANN's Versuchen die wirksamsten trifft. Da nun die Sauerstoffausscheidung der oberflächlichsten Chlorophyllschicht im allgemeinen nur ein verhältnismäßig kleiner Teil der gesamten Sauerstoffproduktion des Blattes, resp. der ganzen Pflanze ist, kann das Maximum der Wirkung nicht mehr zwischen B und C fallen, sondern wird im allgemeinen in der Richtung nach dem Grün zu verschoben sein. Die Richtigkeit dieser Erklärung hat ENGELMANN durch Versuche nach der Bakterienmethode mit Licht bestätigt, welches durch eine dünne Chlorophylllösung oder durch ein dünnes grünes Blatt hindurchgegangen war. Ja im Mikrospektrum gewöhnlichen Lichts zeigte sich schon bei jeder einzelnen, sehr chlorophyllhaltigen, nicht zu dünnen Zelle (z. B. von Cladophora) dieser Einfluß der Absorption sehr deutlich, indem hier die dichteste Anhäufung und schnellste Bewegung der Bakterien unter der Zelle, also an der der Lichtquelle zugewandten Seite, im Rot, über der Zelle im Gelb bis Gelbgrün stattfindet. Diese Versuche ENGELMANN's decken sehr merkwürdige Verhältnisse auf. Einerseits ist nach ihnen die Absorption des Lichts durch das Chlorophyll ein sehr wichtiger Faktor für die Assimilation, andererseits wieder aber nicht, da er nur in der oberflächlichsten Chlorophyllschicht sich geltend macht, und nur ein verhältnismäßig kleiner Teil des entwickelten Sauerstoffs von ihm abhängt.

Diese Versuche, die Chlorophyllfunktion zu erklären, so wenig übereinstimmend sie in ihrem Endergebnisse sind, haben das gemeinsame, daß sie von der Vorstellung einer unmittelbaren Beteiligung des Chlorophylls an der Reduktion der Kohlensäure ausgehen. Von dieser Vorstellung löst sich die bekannte neuere Hypothese PRINGSHEIM's los, indem dabei der eigentliche Sitz derjenigen Kraft, die Sauerstoff ausscheidend wirkt, in das ungefärbte, besonders zu diesem Zwecke organisierte Protoplasma verlegt, und der Farbstoff nur als ein Mittel zur Erhaltung und Aufspeicherung der durch das Protoplasma geschaffenen Reduktionsprodukte angesehen wird. PRINGSHEIM's Anschauung ist folgende:

In allen zur Reduktion der Kohlensäure überhaupt befähigten Zellen laufen unter dem Einflusse des Lichtes zwei Prozesse gleichzeitig nebeneinander her. Die Reduktion der Kohlensäure und die Atmung. Ersterer Prozeß führt zur Erzeugung von organischer Substanz, letzterer zur Verzehrerung derselben. Der Sitz dieser beiden entgegengesetzten Prozesse ist der Chlorophyllkörper, für die Assimilation ausschließlich, für die Atmung vorwiegend. Während die Assimilation lediglich unter dem Einflusse des Lichtes zu stande kommt, wird die Atmung durch das Licht wenigstens gefördert, ja sie wird durch höhere Lichtintensitäten so stark gefördert, daß endlich der Verlust, den die Zelle durch Atmung erleidet, den Gewinn an organischer Substanz durch Assimilation überwiegen muß. Die Zelle würde somit substanzärmer werden, und um das zu verhüten, ist ein Regulator notwendig, der allzu hohe Lichtintensitäten von dem atmenden Organe abhält. Dieser Regulator ist das Chlorophyll, welches das atmende und assimilierende Organ be-

schattet und dadurch die Atmungsgröße unter die Assimilationsgröße herabsetzt. Einen anderen wichtigen Punkt in PRINGSHEIM's Hypothese bildet das erste Assimilationsprodukt. Als solches galt bis jetzt nach den Arbeiten von SACHS die Stärke. PRINGSHEIM sieht als solches einen jedenfalls höher reduzierten Körper an, den er entdeckt zu haben glaubt und Hypochlorin nennt.

Wie hieraus ersichtlich, sieht PRINGSHEIM vollständig von einer Mitwirkung des Farbstoffes bei dem Reduktionsprozesse ab. Ungefärbtes Protoplasma erfüllt diese Aufgabe allein, dazu befähigt erstens durch eine besondere Organisation seines Baues, wodurch es sich von dem übrigen, nicht reduzierenden Protoplasma als sogen. Chlorophyllkörper unterscheidet, zweitens durch die Schwingungen des Lichtes. Diese Vorstellung erscheint zunächst fremdartig, denn da die Sauerstoffausscheidung aus Pflanzen seit ihrer Entdeckung nirgend anders als an grünen, oder, wenn ihre Farbe nicht grün war (rote Meeresalgen etc.) doch chlorophyllhaltigen Pflanzen beobachtet worden ist, ist der Gedanke, daß die Farbe eine wesentlich mitwirkende Ursache des Prozesses ist, ein nach dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft berechtigter Lehrsatz geworden. Hierbei darf freilich nicht vergessen werden, daß die Versuche, die Art dieser Mitwirkung näher zu begründen, wie oben gezeigt worden ist, zu gesicherten Resultaten nicht geführt haben.

Es liegt eine einzige Beobachtung aus neuester Zeit vor, welche die Möglichkeit einer Sauerstoffentwicklung ohne Mitwirkung des grünen Farbstoffes darthut. Nach ENGELMANN (PFLÜG. Arch. 25. 289) scheiden chlorophyllfreie, aber etiolinhaltige Zellen des Blattparenchyms von Nasturtium, in Licht von mäßiger Helligkeit gebracht, augenblicklich Sauerstoff aus. Noch nach einstündiger Einwirkung des nämlichen Lichtes (konstante Gasflamme) bei gleicher Temperatur (21°) war die gelbliche Farbe derselben, resp. der ganzen Blättchen nicht merkbar verändert. Für die Entbehrlichkeit des grünen Farbstoffes zur Sauerstoffausscheidung spricht dieser Versuch nicht entscheidend, da er an etiolinhaltigen Zellen angestellt wurde. Das Etiolin steht jedenfalls dem Chlorophyll sehr nahe, und es dürfte äußerst schwierig sein, den Nachweis zu führen, daß eine Zelle, die einmal Etiolin enthält, daneben und daraus nicht auch geringe Mengen von Chlorophyll gebildet hätte. Aus dem bloßen Aussehen ließe sich ein solcher Nachweis wenigstens ganz bestimmt nicht führen.

Verlegt man die Kräfte zur Reduktion der Kohlensäure, wie dies PRINGSHEIM getan, in das ungefärbte Protoplasma, so verlangt man von diesem nichts mehr, als was es bereits anderen chemischen Verbindungen gegenüber, ohne besondere Vorrichtung, für diesen speziellen Zweck leistet. Denn wenn auch die Reduktion der Nitate bei deren bekannten Eigenschaften nicht hoch angeschlagen werden darf, so erfordert doch die Reduktion der Sulfate und Phosphate Kräfte, welche den Vergleich mit den bei der Reduktion der Kohlensäure thätigen aushalten können. Das eigentliche Wesen des Reduktionsprozesses ist in jedem Falle unbekannt, höchstens kann man sich darüber ähnliche Vorstellungen machen, wie sie NAEGELI in seiner molekularphysikalischen Theorie der Gärung geltend gemacht hat.

Als erstes wahrnehmbares Assimilationsprodukt bezeichnet PRINGSHEIM das Hypochlorin. Was ist nun das Hypochlorin? PRINGSHEIM legt Schnitte grüner Gewebe in verdünnte Salzsäure, wobei die Chlorophyllkörner zunächst die bekannte Farbenveränderung nach Olivengrün zeigen, welche auch in frischen Chlorophylllösungen auf Zusatz dieser Säure wahrgenommen wird. Hierbei soll jedoch nach PRINGSHEIM, der allgemein bis jetzt geltenden Annahme entgegen, eine Zersetzung des Farbstoffes nicht eintreten. Nach einiger Zeit finden sich dann an der Peripherie der Chlorophyllkörner dunkle, rötlichbraune oder rostfarbige Massen, die bald ein mehr oder minder deutliches krystallinisches Gefüge annehmen, wobei indessen immer ein Teil der Ausscheidung in der ursprünglichen Form zurückbleibt, der gewissermaßen als Mutterlauge der krystallinischen Bildungen anzusehen ist. Nur diejenige Substanz dieses Gemenges, welche aus demselben in Form der Nadeln, Fäden etc. herauskrystallisiert oder vielmehr ihre präexistierende Grundlage, ist das Hypochlorin PRINGSHEIM's. Da die Hypochlorinausscheidungen, samt den

darin befindlichen Hypochlorinkrystallen in Wasser und wässrigen Lösungen unlöslich sind, sich dagegen in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol etc. lösen, so muß man daraus auf ihre Verwandtschaft mit den kohlenstoffreichen Gruppen der Harz- und Fettkörper schließen. Das Hypochlorin selbst ist übrigens ein farbloser Körper. Die Farbe des Gemenges, aus dem dasselbe sich ausscheidet, dürfte nach PRINGSHEIM ausschließlich vom Chlorophyllfarbstoffe herrühren und nur der tieferen Sättigung mit dem durch die Salzsäure (nun doch noch) modifizierten Farbstoffe entsprechen. Dafür spricht der Umstand, daß die höher entwickelten Formen der Ausscheidungen (Nadeln etc.) später, wenn sie längere Zeit dem Lichte ausgesetzt bleiben, ihre Farbe verändern, heller werden, oft langsam von der Spitze aus erbleichen und sogar ganz farblos werden können. Übrigens sind auch die krystallinischen Spitzen und Stäbchen, die aus den primär ausgeschiedenen Massen hervortreten, hin und wieder schon bei ihrem ersten Erscheinen farblos.

Die Hypochlorinausscheidungen sind nicht an allen Chlorophyllkörpern wahrnehmbar. Bedeutungsvoll ist hier, daß nach PRINGSHEIM die Hypochlorinbildung nur unter dem Einflusse einer zur Sauerstoffausscheidung hinreichenden Lichtintensität steht. Keimpflänzchen, welche im Halbdunkel erzogen und vollständig ergrünt waren, zeigten keine Hypochlorinausscheidungen. Diese wurden erst dann wahrnehmbar, wenn die Pflanzen längere Zeit dem Lichte ausgesetzt worden waren. Auch nicht an allen Chlorophyllkörnern ein und derselben Zelle läßt sich Hypochlorinbildung beobachten. Der gewöhnliche Fall ist vielmehr, daß diese Bildungen in jeder Zelle nur an einigen Chlorophyllkörnern auftreten, an anderen aber fehlen. Ja, in ausgedehnten Geweben, welche sonst reichlich Hypochlorin besitzen, findet sich, wenn auch selten, hier und da zerstreut, eine oder die andere Zelle oder auch eine kleinere Gewebspartie ganz ohne Hypochlorin.

In dem Vorstehenden liegt nach PRINGSHEIM der Beweis, daß das Hypochlorin ein besonderer Stoff ist, der nicht notwendig zu der Konstitution des Chlorophyllkornes gehört, insofern er in normalen Chlorophyllkörpern fehlen kann.

Die Beobachtungen PRINGSHEIM's über das sog. Hypochlorin haben eine ganze Reihe anderer Forscher zu Nachuntersuchungen veranlaßt, die bei teilweiser Bestätigung des Thatächlichen zu einer ganz anderen Deutung des Gesehenen geführt haben. Das, was PRINGSHEIM Hypochlorin genannt hat, existiert in der That, steht aber zum Chlorophyll in ganz anderer Beziehung, als von PRINGSHEIM angenommen wurde.

Die Behauptung PRINGSHEIM's, daß durch Salzsäure eine Zerlegung des grünen Farbstoffs nicht stattfindet, trotzdem daß kurz darauf die hierbei eintretende bekannte Farbenänderung zugegeben wird, mußte von vorn herein bei jedem mit dem Chlorophyll einigermaßen vertrauten Leser schwere Bedenken erregen. In der That liegt jetzt eine ganze Reihe von Beobachtungen vor, welche darthun, daß das Hypochlorin nichts weiter ist als ein durch Säurewirkung entstandenes Zersetzungsprodukt des Chlorophylls.

Von A. MAYER wurde nachgewiesen (Bot. Ztg. 1882. 530), daß die Hypochlorinkrystalle identisch sind mit den Chlorophyllankrystallen HOPPE-SEYLER's, denen das Hypochlorin auch in seinem sonstigen Verhalten gegen chemische Reagenzien gleicht. WIENER (Bot. Centralbl. 7. 1882) und FRANK (Bot. Ztg. 1882. 560) haben ferner gezeigt, daß die Hypochlorinreaktion in der innigsten Beziehung zum Vorkommen des Chlorophyllfarbstoffes steht, und daß diese Beziehung die einzig konstante ist, während zum Vorhandensein oder Fehlen der Assimilationsbedingungen keine Beziehung besteht. Werden getötete grüne Pflanzenteile mit Alkohol extrahiert, und behandelt man den Verdunstungsrückstand der Lösung mit Salzsäure, so erhält man ebenfalls die Hypochlorinreaktion. Auch TSCHIRCH (Abhdlgn. d. Bot. Vereins d. Prov. Brandenburg und Bot. Centralbl. 29. 1882), der ursprünglich, wie er selbst sagt, davon ausging, für die PRINGSHEIM'sche Theorie einige Stützen zu suchen, gelangte zu dem entgegengesetzten Resultat, nämlich zur Übereinstimmung mit den Resultaten der oben genannten Forscher. Sogar die Etiolinkörner, die das dem Chlorophyll sehr nahe stehende Etiolin enthalten, aber nach der geltenden Anschauung nicht assimilationsfähig sind, also auch keine Assimilationsprodukte enthalten können (vgl. indes S. 123), zeigen bei starker Vergrößerung

unter geeigneten Verhältnissen die sogen. Hypochlorinreaktion, die sich von derselben Reaktion an ergrüntem Körnern nur gradatim unterscheidet. Auch die Angabe PRINGSHEIM's, daß die Hypochlorinbildungen hier und da bei ihrem ersten Auftreten ungefärbt erscheinen, fand TSCHIRCH nicht bestätigt. Alle zur Beobachtung kommenden Hypochlorinkrystalle waren anfangs stets gefärbt, sie bleichen zwar später häufig, wie PRINGSHEIM ebenfalls gesehen, aber dieses Bleichen ist nichts weiter als die gewöhnliche Zersetzung, die alle Farbstoffe der Chlorophyllgruppe endlich am Lichte erleiden. Wie PFEFFER mitteilt (Physiologie 1. 195), fand endlich HILLBURG, daß Topfpflanzen von *Funaria hygrometrica*, die am Lichte, aber in kohlenstofffreier Luft gehalten wurden, zwar schnell die reichlich vorhandene Stärke verloren, während auch nach einigen Tagen anscheinend ebensoviel Hypochlorin wie zuvor durch Salzsäure in den Blattzellen ausgeschieden wurde. Auch dieser Versuch spricht gegen die Deutung des Hypochlorins als Assimilationsprodukt, sofern es zeigt, daß ihm die Eigenschaft fehlt, von seinem Bildungs-ort nach den Verbrauchsorten wachsender Pflanzenteile fortzuwandern. Die Deutung, welche PRINGSHEIM dem Hypochlorin gegeben hat, darf somit als eine irrthümliche bezeichnet werden. Das Hypochlorin existiert, ist aber nur ein Zersetzungsprodukt des Chlorophylls. Die PRINGSHEIM'sche Hypothese hat aber auch eine noch andere Seite, die ins Auge gefaßt werden muß.

Das erste Assimilationsprodukt nach PRINGSHEIM, das Hypochlorin, ist ein hoch reduzierter, sauerstoffarmer Körper aus der Klasse der Fette oder Harze, während bisher als solches ein oder mehrere ziemlich sauerstoffreiche Körper aus der Gruppe der Kohlehydrate angesehen wurden. Es wäre immerhin möglich, daß PRINGSHEIM wenigstens in diesem Punkte recht hätte, wenn freilich das Hypochlorin das gesuchte sauerstoffarme Reduktionsprodukt auch nicht ist. Wir kommen hierdurch zu der Frage nach dem ersten wahrnehmbaren Assimilationsprodukte.

Nach SACHS, dessen Anschauung über diesen Punkt hier wörtlich folgen mag, ist dies die Stärke:

„Wenn ich nach dem allen“, sagt der genannte Forscher, „die Stärke im Chlorophyll als eins der ersten Assimilationsprodukte betrachte, so soll damit nicht gesagt sein, daß innerhalb des Chlorophyllkörpers Kohlensäure und Wasser unter Abscheidung von Sauerstoff sofort zu Stärkemolekülen sich vereinigen, es braucht nicht einmal ein Kohlehydrat sogleich zu entstehen, es ist möglich und wahrscheinlich, daß der von Sauerstoffausscheidung begleitete Prozeß ein sehr verwickelter ist, aus welchem erst durch zahlreiche chemische Metamorphosen die Bildung der Stärke resultiert.“

Einer jener Stoffe, die nach SACHS als Vorläufer der Stärkebildung möglich sind, ist nach PRINGSHEIM das Hypochlorin, nach REINKE (Ber. Chem. Ges. 14. 2144) eine flüchtige aldehydartige Substanz, welche sich in allen chlorophyllhaltigen Pflanzenzellen nachweisen läßt und im nachweislichen Zusammenhange mit der Einwirkung des Lichtes steht. Diese Substanz ist noch nicht dargestellt und analysiert, indes vermutet REINKE aus theoretischen Gründen Formaldehyd und aus diesem durch Kondensation entstehende weitere Produkte. Als Endprodukt würde aus diesem in leicht begreiflicher Weise zuletzt Stärke entstehen können.

Bestätigt sich die Deutung, welche REINKE seinen Beobachtungen gegeben hat, so würde man Aldehyde als die ersten nachweisbaren Assimilationsprodukte anzusehen haben, womit die bisherigen Vorstellungen über den Assimilationsprozeß erweitert wären, ohne damit gegen andere bisher bekannte und anerkannte Regeln verstößen zu müssen. Wäre dagegen jenes erste Assimilationsprodukt im Sinne PRINGSHEIM's ein hoch reduzierter, sauerstoffarmer Körper, so bedürfen auch andere Erscheinungen beim Assimilationsprozesse einer ganz neuen Deutung. Dieser fundamentale Unterschied zwischen den beiden Vorstellungsarten wird sich zeigen, wenn die Beziehungen zwischen Atmung und Assimilation einer näheren Prüfung unterworfen werden.

Neben der Assimilation, die mit Kohlensäureaufnahme beginnt und mit Sauerstoffausscheidung endigt, geht bekanntlich auch im Lichte der Atmungsprozesse einher, der umgekehrt mit Sauerstoffaufnahme beginnt und mit Kohlensäureausscheidung endigt. Ausser diesem vollkommenen Oxydationsprozesse, der Atmung, hat man dann noch sehr häufig in der Pflanze partielle Oxydationen, durch welche im Verlaufe der Stoffmetamorphose aus Pflanzenstoffen mit geringem Sauerstoffgehalte solche mit höherem Sauerstoffgehalte geschaffen werden.

Läßt man eine Pflanze in einem abgeschlossenen kohlensäurehaltigen Luftvolum atmen und assimilieren, so ergibt sich keine Änderung des Volums der abgeschlossenen Luft, das Volum bleibt konstant. Diese Konstanz tritt bei den besten derartigen Versuchen so scharf, wie nur irgend erwartet werden kann, hervor. Es sind dies die Versuche von H. G. HOLLE (Flora 1877. 113). Nach einer Untersuchung über den möglichen Fehler ergibt sich hierbei als solcher 0,15 ccm, wobei die Annahme, daß dieser grösst mögliche Fehler in beiden verglichenen Volumbestimmungen, d. h. der Volumbestimmung vor der Assimilation und der zweiten nach der Assimilation eintreten könne, und zwar in entgegengesetzter Richtung, nur ein ganz verschwindendes Maß von Wahrscheinlichkeit für sich hat. Bei den Versuchen wurden etwa 3 ccm Kohlensäure zersetzt und die dabei eingetretene Volumänderung betrug bei zwei Versuchen 0,10 und 0,12 ccm, bei den übrigen acht Versuchen höchstens 0,06 ccm, gewöhnlich weit darunter.

Nach diesen Versuchen darf also die Konstanz des Gasvolums keineswegs, wie dies PRINGSHEIM ausgesprochen hat, als eine nur ungefähre angesehen werden. Will man indes hieraus einen Schluß auf das Assimilationsprodukt machen, so darf der Verlauf der gleichzeitig stattfindenden Atmung nicht übersehen werden. Bei der Atmung können in bezug auf Volumänderung der Luft, in welchem die Pflanze atmet, drei Fälle eintreten: Entweder bleibt auch hier das Volum konstant, oder es vermindert sich, oder endlich es tritt eine Volumvermehrung ein. Wird Konstanz des Volums bei der Atmung beobachtet, so deutet dies auf den Verbrauch von Kohlehydraten, bei denen der Sauerstoff des Moleküls gerade zur Verbrennung des Wasserstoffes hinreichend ist. Tritt dagegen eine Volumverminderung ein, wird also Sauerstoff in der Pflanze fixiert, so wird man den Schluß auf Verarbeitung hoch reduzierter Körper machen müssen, deren molekularer Sauerstoff zur Überführung des sämtlichen Wasserstoffes in Wasser nicht ausreichend ist. Der bei der Volumverminderung während der Atmung fixierte Sauerstoff verläßt somit die Pflanze nicht wieder gasförmig als Kohlensäure, sondern in anderer Form, als Wasser, oder er bleibt in der Pflanze, soweit er sich an der Bildung sauerstoffreicher Bestandteile des Pflanzenkörpers aus sauerstoffarmen (Kohlehydraten aus Fetten) beteiligt. Der dritte der oben erwähnten Fälle, eine Vermehrung des Volums, in welchem eine Pflanze atmet, selbstverständlich nur durch Kohlensäure, kann eintreten, wenn sehr hoch oxydierte Substanzen der Atmung unterliegen oder zu anderen Zwecken in der Weise umgewandelt werden, daß der Sauerstoff des Moleküls nicht nur an der Verbrennung des Wasserstoffes, sondern auch an der Verbrennung des Kohlenstoffes teilnimmt (Fette zu Kohlehydraten).

Die Schlüsse, die man aus der Atmung auf die Assimilationsprodukte ziehen kann, sind nun einleuchtend. Bleibt das Volum bei der Atmung ungeändert, und bleibt das Volum bei dem Gaswechsel im Lichte ebenfalls ungeändert, so kann auch die Assimilation allein keine Änderung des Volums hervorbringen. Das Produkt der Assimilation ist demnach ein Kohlehydrat, zu dessen Bildung nur Reduktion von Kohlensäure, keine Reduktion von Wasser notwendig ist.

Wird dagegen bei der Atmung infolge Fixierung von Sauerstoff in der Pflanze das Volum verringert, bleibt es dagegen konstant bei dem Gaswechsel im Lichte, so muß eine Quelle existieren, durch welche der Verlust an Sauerstoff, den die Luft bei der Atmung

erleidet, wieder gedeckt wird. Diese Quelle ist der Assimilationsprozess, oder genauer gesprochen, die neben der Reduktion von Kohlensäure stattfindende Entbindung von Sauerstoff aus Wasser. Das Produkt, welches durch Reduktion von Kohlensäure und Wasser entsteht, muß im Verhältnisse zu Kohlehydraten ein hoch reduzierter, sauerstoffarmer Körper sein.

Wird endlich bei der Atmung infolge der Verbrennung von Kohlenstoff auf Kosten des molekularen Sauerstoffes das Volum vergrößert, bliebe aber konstant im Lichte, so müßte das Plus an Kohlensäure, welches durch die Teilnahme des molekularen Sauerstoffes an der Atmung in den Versuchsraum hineingelangt, bei der Assimilation ohne Entbindung eines gleichen Sauerstoffvolums einfach verschluckt werden. Dies ist ein Unding. Wir müssen daher annehmen, daß überall da, wo sich molekularer Sauerstoff bei der Atmung auch an der Verbrennung des Kohlenstoffes beteiligt, das Gasvolum bei dem Gaswechsel im Lichte eine Vergrößerung erfahren muß.

Die Vorstellungen über den Verlauf der Atmung waren früher ziemlich einfache. Ein Stärkekorn oder ein Fetttropfen im Protoplasma liegend, etwa in möglichst feinsten Verteilung, dachte man sich zu Kohlensäure und Wasser verbrennend, um die dem Organismus nötige Betriebskraft zu liefern. Das Protoplasma selbst oder dessen hauptsächlichster Bestandteil, das Eiweiß, blieb hierbei ungeändert. Gegenwärtig kommt man immer mehr zu der Einsicht, daß diejenigen Stoffe, welche bei der Atmung direkt verarbeitet werden, gerade die Eiweißstoffe sind. Es läßt sich der Beweis führen, daß die Atmungsintensität in einer gewissen Abhängigkeit von dem Stickstoff- resp. Eiweißgehalte eines Pflanzenorgans steht, wie noch neuerdings wiederum A. MAYER (Vers.-Stat. 23. 463) mit bezug auf die Sumpf- und Wasserpflanzen gezeigt hat. Den Beweis für diese Eiweißzersetzung in allen atmenden Organen der Pflanze liefert das Auftreten von Zersetzungsprodukten, namentlich von Amidin und Amidosäuren, und zwar nicht bloß in Keimpflanzen, sondern auch in erwachsenen Pflanzenorganen, z. B. Zweigen von Holzpflanzen (BORODIN, Botan.-Ztg. 1878. 801). Diesem Zersetzungsprozesse muß natürlich, wenn das Leben fortdauern soll, ein Wiederaufbau folgen, d. h. andere Stoffe des Pflanzenkörpers, die im Assimilationswege beschafft werden, müssen sich mit den Zersetzungsprodukten der Eiweißkörper verbinden und diese wieder zu Eiweiß ergänzen, worauf der Prozess von neuem beginnen kann. Sind zu dieser Wiederherstellung genügende Mengen von Assimilationsprodukten vorhanden, so wird dieser Zersetzungsprozess der Eiweißkörper überhaupt unmerkbar, weil seine Kennzeichen, die Amidosubstanzen, ebenso rasch wieder verschwinden, als sie entstehen, sich also nirgends in wahrnehmbarer Menge anhäufen können.

Es handelt sich somit bei der Atmung um fortdauernde Zersetzung und Synthese von Eiweißmolekülen aus Amidosubstanzen und anderen Stoffen, die eine fortgeschrittenere Erkenntnis einst durch eine chemische Gleichung ausdrücken wird. Wenn man davon auch augenblicklich noch weit entfernt sein mag, so kann man doch wenigstens diejenigen Stoffe in der Pflanze bereits bezeichnen, welche zur Ausführung dieser Synthese vorzugsweise geeignet sind, und das sind entschieden die Kohlehydrate*. Die Atmungsintensität hängt daher unter sonst gleichen Umständen weiter von dem disponiblen Vorrat von Kohlehydraten ab, wie noch neuerdings BORODIN (Mémoires acad. imp. de St. Pétersbourg 28. Nr. 4) nachgewiesen hat, und sinkt daher im dunklen, nimmt aber sofort einen neuen Aufschwung, sobald im Wege der Assimilation eine Neubildung von Kohlehydraten stattgefunden hat. Andererseits sieht man Pflanzenorgane, welche unter ihren Vorräten einen genügenden Vorrat an Kohlehydraten nicht enthalten, wie fetthaltige Samen, ihre Tätigkeit beim Beginne des Wachstums zunächst auf die Ausbildung von Kohlehydraten richten (GODLEWSKY, PRINGSHEIM's Jahrbücher f. wiss. Bot. 13. 3. Hft.).

Die Umwandlung von Fetten in Kohlehydrate ist ein Oxydationsprozess, bei welchem Sauerstoff gebunden wird, und die Atmung solcher Pflanzen im begrenzten Lufttraume ist daher in der That mit einer Volumverminderung verbunden. Nach GODLEWSKY (a. a. O.) fängt bei Fettsamen, die ihr Würzelchen auszutreiben beginnen, das Volum der ausgeschiedenen Kohlensäure an, immer mehr hinter dem des aufgenommenen Sauerstoffes zurückzubleiben. Während der Periode der stärksten Atmung der Pflänzchen wird auf 100 Vol. des aufgenommenen Sauerstoffes nur etwa 55—65 Vol. Kohlensäure ausgeschieden, und dies Verhältnis bleibt so lange konstant, bis ein hinreichender Vorrat vor

* Für den schließlichen Effekt ist es gleichgültig, ob die Kohlehydrate direkt oder erst nach ihrem Eintritte in das Protoplasma durch die Atmung verbrannt werden. Hieraus rechtfertigt sich der Sprachgebrauch, der trotz der Wahrscheinlichkeit einer Mitleiden-schaft des Eiweißmoleküls bei der Atmung, doch immer nur von dem Verbräuche von Kohlehydraten spricht.

Stärke geschaffen ist. Sobald damit die Umwandlung von Fetten in Kohlehydrate abgeschlossen oder auf ein Minimum beschränkt ist, tritt die Stärkeatmung auch in den Volumverhältnissen hervor, d. h. der Unterschied zwischen aufgenommenem Sauerstoff und ausgeschiedener Kohlensäure wird immer geringer, bis endlich die beiden Volume einander gleich werden.

Bei stärkehaltigen Samen und Keimpflanzen fällt natürlich dieser Umwandlungsprozess weg, die Stärke wird ohne weiteres in den Atmungsprozess hineingezogen, und diese Thatsache findet ihren Ausdruck auch in den Volumverhältnissen beim Gasaustausche, die nahezu unveränderlich genannt werden können. Folgende Versuchsreihe, der oben citierten Arbeit GODLEWSKY's entnommen, möge zum Beweise dienen.

Triticum sativum.

O aufgenommen in ccm	CO ₂ ausgeschieden in ccm	CO ₂ ausgeschieden pro 100 Teile aufgen. O	Zeit in Stunden
4,58	3,88	84,7	41
9,96	10,00	100,4	28 ³ / ₄
15,84	15,97	100,8	23 ³ / ₄
19,37	20,36	105,1	22 ³ / ₄
20,63	22,06	106,4	24
21,09	22,12	104,9	23 ¹ / ₂
22,87	24,20	105,8	24 ¹ / ₄
25,33	24,30	96,3	25
23,09	25,65	106,7	24
20,95	22,12	105,6	25

So einfach, wie es hiernach erscheinen könnte, sind indes die Verhältnisse dennoch nicht. Es treten nämlich in vielen Fällen noch zwei Prozesse mit ins Spiel, welche das Resultat der normalen Atmung sehr bedeutend stören und ändern können. Der eine dieser Prozesse hat mit der Atmung gar nichts zu thun und besteht in einer mit Abspaltung freier Kohlensäure verbundenen Stoffmetamorphose in der Pflanze, wodurch aus höher oxydierten Stoffen solche mit geringerem Sauerstoffgehalte geschaffen werden. Dies ist der Fall bei der Umwandlung von Kohlehydraten in Fette, z. B. bei der Reifung von Früchten mit ölhaltigen Samen.

GODLEWSKY hat auf das Bestimmteste nachgewiesen, daß dieser Reduktionsprozess dadurch zu stande kommt, daß ein Teil der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome der Stärkemoleküle teilweise auf Kosten des Sauerstoffes der Stärke selbst, teilweise auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffes zu Kohlensäure und Wasser oxydiert werden, und als Folge dieser inneren Verbrennung muß sich natürlich während der Atmung eine bedeutende Volumvermehrung einstellen.

(Fortsetzung folgt.)

Inhalt: Berthelot und J. Ogier, Untersalpétrige Säure 118. — Ditte, A., Krystallisation des Chlorhydrates 116. — Dyson, S., Bromierte Kohlenstoffverb. 117. — Kononoff, D., Pyrosulfurylchlorid 115. — Langer, C. und V. Meyer, Chlor und Brom 117. — Mulder, E., und H. G. L. van der Meulen, Verhalt. des Osons bei Gegenwart von Platin schwarz 113; Ozon 115. — Ogier, J., Pyrosulfurylchlorid 116. — Pavel, O., Nitrosulfide und Nitrocyanide 118. — Sachsse, R., Chlorophyllfunktion, Assimilation und Atmung der Pflanzen 121. — Verneuil, Selenstickstoff 117. — Wagner, A., Ursache des Chlorgehaltes des aus chlorsaurem Kalk bereiteten Sauerstoffgases 113.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Er erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6-8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 30 Mark. Durch die Buchhandlungen oder direkt anstalten zu beziehen.



REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

3^{te} Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

M. Ballo, Über *Kohlensäurehydrat*. (Ber. Chem. Ges. 15. 3003—7. 8. Jan. [12. Dez. 1882.])

E. Hagen, *Physikalische Eigenschaften des Kaliums und Natriums*. In einer möglichst stark entleerten Vakuumröhre, deren minimale Sauerstoffmengen in einer Vorkammer durch einen Teil des Natriums oder Kaliums absorbiert worden, konnte der Rest des betreffenden Metalles beliebig lange Zeit mit glänzender metallischer Oberfläche aufbewahrt werden. Unter diesen Verhältnissen hat der Vf. einige physikalische Eigenschaften dieser Metalle und derjenigen Legierung beider untersucht, welche, durch das Zusammenschmelzen derselben im Verhältnisse ihrer Atomgewichte erhalten, eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige, in ihrem Aussehen dem Quecksilber ähnliche, das Glas nicht benetzende Masse von sehr schöner Silberfarbe und dem spez. Gewichte 0,89 bildet.

Zunächst wurden die Ausdehnungskoeffizienten, und zwar durch direkte Messung der Längenausdehnung wie nach der dilatometrischen Methode bestimmt; dabei wurden folgende Resultate erzielt:

1. Natrium, Schmelzp. 97,6°. Zwischen 0 und 95° war die Ausdehnung nahezu der Temperatur proportional (mittlerer linearer Ausdehnungskoeffizient = 0,000 071); zwischen 95 und 97° begann die Ausdehnungskurve rapid zu steigen, im Moment des Schmelzens trat eine Volumvermehrung von fast 2,5 p. c. ein. Das geschmolzene Metall dehnte sich genau proportional der Temperatur, aber stärker aus als zwischen 0 und 95° (Ausdehnungskoeffizient zwischen 97,6 u. 169° = 0,000 278 1). 2. Kalium, Schmelzp. 62,1°. Zwischen 0 und 50° war die Ausdehnungskurve fast gerade (Koeffizient = 0,000 084); oberhalb 50° rasches Ansteigen der Kurve, Sprung des Volums beim Schmelzen etwa 2,6 p. c., zwischen 50° und dem Schmelzp. 3,1 p. c. Oberhalb des Schmelzpunktes war die Ausdehnung wiederum der Temperatur proportional (Koeffizient = 0,000 29). 3. Kaliumnatrium-Legierung, Schmelzp. 4,5°. Zwischen -10° und +5° sehr rasches Ansteigen der Ausdehnungskurve, die oberhalb des Schmelzpunktes wieder als Gerade verlief (Ausdehnungskoeffizient zwischen 10 und 100° = 0,000 286 1). In der Nähe des Schmelzpunktes war kein Maximum des Volums zu konstatieren.

Vergleicht man die hier gefundenen Ausdehnungskoeffizienten mit denen anderer Metalle, z. B. Blei = 0,0000285, Eisen = 0,000012, Kupfer = 0,0000175, Zink = 0,000029, so sieht man, daß jene bedeutend größer sind als diese. Auch der Ausdehnungskoeffizient der geschmolzenen Metalle ist erheblich größer als der des Quecksilbers gleich 0,000 018 15.

Weiter hat der Vf. die Kapillarkonstanten der Metalle bestimmt. Da die geschmolzenen Metalle K, Na und die Legierung beider das Glas nicht netzen, war es möglich, in Röhren, in welchen man vollkommen oxydfreies Metall zum Schmelzen erhitzte, durch Messung der Tropfenhöhe die Kapillarkonstante der drei Metalle zu bestimmen. Als Mittel aus mehreren Beobachtungen wurde erhalten: für Na 27,23 mg, für K 14,17 und für die K-Na-Legierung 17,86. (Verh. d. physik. Ges. z. Berlin 1882. 13; Naturf. 16. 37. 27. Jan.)

Ernst Beckmann, *Untersuchungen über die Aluminat und basischen Haloidsalze des Bariums*, sowie Notizen über Barythydrat und die Haloidsalze des Bariums. Verhalten von Thonerdehydrat, Chloraluminium und Aluminium gegen Barytlösung, und von Aluminium, Barium gegen Wasser. Verbindungen der Thonerde mit Baryt: Thonerdebaryt, Thonerdemonobaryt, Thonerdetribaryt. (Journ. prakt. Chem. 26. 385—421. Ende Dez. 1882. Braunschweig.)

2. *Verbindungen von Thonerde mit Baryt und Bariumsaken*. Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium. Thonerdemonobaryt-Monochlorbarium. Thonerdemonobaryt-Monobrombarium. Thonerdemonobaryt-Monojodbarium. Außerdem Verbindungen mit salpetersaurem Baryt und essigsäurem Baryt. (Journ. prakt. Chem. 26. 474—503. Ende Dez. 1882. Braunschweig.)

S. U. Pickering, *Konstitution der Molekularverbindungen*. Molekulargewicht des basischen Ferrisulfates. Zur Bezeichnung der basischen Verbindungen bedient man sich zweier Formeln; so z. B. für das basische Ferrisulfat $2\text{Fe}_2\text{O}_3\text{SO}_4$ oder $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$. In der letzteren ist eine Analogie zwischen einem basischen Salze und einem Hydrate angedeutet. Wenn die erste Formel korrekt ist, so muß das Molekulargewicht 400 sein, während die letztere 1200 verlangt. Der Vf. hat versucht, das Molekulargewicht dieses Salzes festzustellen, indem er die Wassermenge bestimmte, welche aus einem Hydrate desselben auszutreiben ist. Er macht in seiner Arbeit ausführliche Mitteilung über Darstellung des Sulfates und Hydrates desselben und den Wasserverlust unter verschiedenen Bedingungen. Wenn das Molekulargewicht 1200 ist, so sind 33 verschiedene Hydrate möglich. Er hat 14 erhalten, welche alle für die Zahl 1200 sprechen, und entscheidet sich deshalb für die zweite Formel. (Chem. N. 46. 275. 15. [7.] Dez. 1882. London, Chem. Soc.)

A. Gawalovski, *Aufbewahrung von Eisenvitriol*. In die Salzmasse (wenn ein mit Alkohol präzipitiertes Eisenoxydulsulfat vorliegt) oder in die Krystalle des Präparates steckt man einfach eine dickwandige, mit alkalischer Pyrogallussäurelösung und Glaswolle halb gefüllte Epruvette derart, daß die Mündung genügend über die Salzmasse hervorragte. Bei gutem Stöpselverschlusse hält sich ein derartig geschützter Eisenvitriol 2—3 Jahre, wie sich Vf. in seinem Laboratorium wiederholt zu überzeugen Gelegenheit hatte. (Ztschr. anal. Chem. 22. 33. Jan.)

Gruner, *Untersuchungen über die relative Oxydierbarkeit des Gusseisens, Stahles und Schmiedeeisens*. (C. r. 96. 195—97. [15.*] Januar.)

Lecoq de Boisbandran, *Abscheidung des Galliums*. Trennung von Silber, Gold, Palladium und Platin. (C. r. 95. 1332—34. [26.*] Dez. 1882.)

Lecoq de Boisbandran, *Abscheidung des Galliums*. Trennung vom Rhodium und über einige Reaktionen der Rhodiumsalse. In bezug auf den letzteren Punkt teilt Vf. folgendes mit.

Die Lehrbücher der Chemie machen für die qualitative Analyse der Rhodiumsalze gewisse Angaben, welche diejenigen, die mit den Eigenschaften dieser Salze nicht genau bekannt sind, leicht irre führen können; so soll z. B. durch Schwefelammonium ein brauner Niederschlag von Sulfid hervorgebracht werden, welcher sich langsam bildet und in einem Überschuß des Lösungsmittels unlöslich ist; ferner soll durch Schwefelwasserstoff ein brauner Niederschlag entstehen, der sich ebenfalls langsam bildet und in Salzsäure löslich ist. Der Vf. hat gefunden, daß überschüssiges Schwefelammonium das Rhodiumsulfid sehr leicht löst, besonders bei 40—50°. Die Flüssigkeit ist dann orangefarben. Wenn das Rhodiumsulfid sich bei Gegenwart von Schwefelammonium schließlich auch vollkommen absetzt, so geschieht dies doch erst nach sehr langer Zeit, und in analytischer Beziehung kann man daher wohl nicht behaupten, daß es darin unlöslich sei. Eine solche Schwefelammoniumlösung war in einem ungenügend geschlossenen Gefäße bei wechselnder Temperatur zwischen 15 und 70° 14 Tage lang stehen geblieben, sie wurde dann filtriert und in einen Ballon gebracht, welchen man vor der Lampe zuschmolz. 20 Tage danach hatte sich an den Wänden des Gefäßes erst eine außerordentlich geringe Spur Sulfid abgesetzt; dieses dünne Häutchen, welches sich dadurch gebildet hatte, löste sich nicht in Schwefelammonium wieder auf. Das durch Schwefelwasserstoff beim Sieden niedergeschlagene Rhodiumsulfid ist ebenfalls in Schwefelammonium unlöslich.

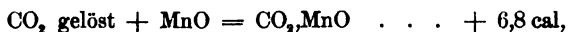
Die Löslichkeit des Rhodiumsulfides in Schwefelammonium kann dazu dienen, dieses Metall von Kupfer, Eisen, Zinn etc. zu trennen. Behandelt man die Schwefelammoniumlösung mit Salzsäure in geringem Überschuß, so erhält man ein braunrotes Sulfid, welches sich in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und selbst in Essigsäure löst; aber bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff bildet sich sogleich das Rhodiumsulfid als dunkelbrauner, fast schwarzer Niederschlag wieder, auf welchen die konzentrierte Salzsäure keinen Einfluß übt, denn sie löst davon höchstens Spuren.

Es existieren demnach zwei Rhodiumsulfide, welche sich in analytischer Beziehung

verschiedenartig verhalten. Das eine ist chokoladenbraun bis schwach rosa, leicht löslich in HCl, das andere ist braunschwarz und in denselben Lösungsmitteln unlöslich. (C. r. 96. 152—53. [15.*] Januar.)

Dieulaufait, Über das Mangan in den dolomitischen Gesteinen. *Ursprung der Salpetersäure, welche oft in dem natürlichen Mangansuperoxyd vorkommt.* Nachdem H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE im Jahre 1860 gefunden hatte, daß mitunter beträchtliche Mengen von Nitraten in dem natürlichen Mangansuperoxyd vorkommen, sah er es für möglich an, daß das Mangansuperoxyd von einem Nitrate des Mangans abstamme. Später haben andere Chemiker diese Hypothese wieder aufgenommen, allein BOUSSINGAULT verwarf sie von Anfang an und hat sich neuerlich dahin entschieden, daß Ferrocyanat und Manganocarbonat, wenn sie mit Luft oder mit in Wasser gelöstem Sauerstoffe in Berührung sind, höher oxydiert werden, und zwar das Eisensalz zu Sesquicarbonat, das Mangansalz zu schwarzem Superoxyd oder auch zu einem Sesquioxyd (Ann. Chim. Phys. [5.] 27). Der Vf. hat dieselbe Ansicht schon früher (Ann. Chim. Phys. [5.] 21. 273) ausgesprochen, aber nicht gewagt, sie zu entwickeln. Neuere Untersuchungen haben zur Bestätigung derselben wesentlich beigetragen. Vf. fand bei einer großen Zahl von Analysen, daß die dolomitischen Gesteine stets manganhaltig sind, während Kalksteine ohne Magnesia auch kein Mangan enthalten. Das Mangan scheint demnach an die Existenz der Magnesia gebunden zu sein. Auch Salpetersäure wurde in einigen manganhaltigen Gesteinen gefunden. Auf grund dieser Thatsachen, ferner gestützt auf das häufige Vorkommen von Ammoniak in den dolomitischen Gesteinen und die Untersuchungen von SCHLÖSING und MÜNTZ über die Ursache der Nitrifikation erscheint die bis jetzt unerklärte Gegenwart von Salpetersäure in gewissen natürlichen Mangansuperoxyden als ein natürliches und selbst ein notwendiges Faktum; diese Säure rührt von der Oxydation des Ammoniaks her, welches durch die natürlichen Wässer aus dem Gesteine zugleich mit dem Manganocarbonat ausgezogen worden ist. Letzteres wird dann ebenfalls durch den Sauerstoffgehalt der Luft und des Wassers höher oxydiert. Über die Entstehung der natürlichen Manganesteine spricht der Vf. seine Ansicht folgendermaßen aus. Es giebt zwei Klassen solcher Gesteine. Die der ersten Klasse sind durch die direkte Einwirkung des Meerwassers auf die Urgesteine entstanden. Sie waren darin in großen Massen suspendiert und haben sich später in geringer Entfernung abgelagert. Die der zweiten Klasse sind seit der Entstehung der Meere im Wasser der letzteren in beträchtlichen Mengen aufgelöst gewesen und daraus später abgelagert worden. Aus diesen Meeren haben sie auch das Ammoniak aufgenommen, welches dann später zu Salpetersäure oxydiert worden ist. (C. r. 96. 125—27. [8.*] Januar.)

Berthelot, Über die Bildung von Mangansuperoxyd und über die Reaktionen der Superoxyde. Mit bezug auf die vorstehende Arbeit von DIEULAFAIT, worin die Entstehung der Superoxyde durch Höheroxydation der Oxydulsalze unter gleichzeitigem Verluste der Kohlensäure erklärt wird, bemerkt der Vf., daß die Verdrängung der Kohlensäure durch Sauerstoff eine neue Bestätigung der thermischen Theorie bildet; denn die Verbindung des Manganoxyduls mit Kohlensäure zu neutralem Carbonat entwickelt nach des Vfs. Versuchen:



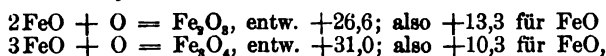
seine Verbindung mit freiem Sauerstoff zu Superoxyd:



Die Verdrängung der Kohlensäure durch Sauerstoff entwickelt demnach:



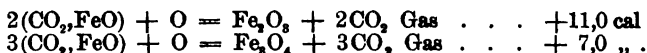
Hiernach ist die Reaktion leicht zu verstehen. Dasselbe gilt für die Zersetzung des Ferrocyanates durch Sauerstoff, sei es zu Superoxyd, sei es zu Magnetoxyd oder zu einem anderen intermediären Oxyd. Denn:



während die Verbindung des Eisenoxyduls und der Kohlensäure nur entwickelt:



Da 7,8 beträchtlich kleiner ist als 10,3 und 13,3 cal, so muß die Zersetzung des Ferrocyanates durch den Sauerstoff der Luft geschehen können, und zwar nach folgenden Gleichungen:

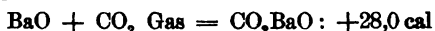


Alle diese Reaktionen erklären sich also durch die Thermochemie, welche zeigt, weshalb der Sauerstoff die Kohlensäure in den höher oxydierbaren Carbonaten des Mangans und des Eisens verdrängt.

Diese Theorie läßt sich durch eine Untersuchung der entgegengesetzten Fälle kontrollieren, in welchen eine solche Verdrängung nicht möglich sein darf. Dies gilt z. B. für den kohlensauen Baryt, welcher bei gewöhnlicher Temperatur durch Sauerstoff unter Bildung von Bariumsuperoxyd nicht zersetzt werden dürfte, weil

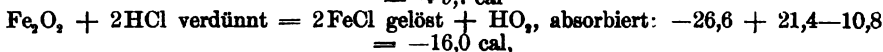
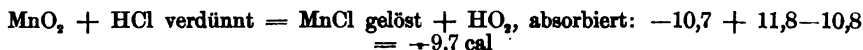


dagegen die Verbindung von Baryt mit Kohlensäure



entwickelt. Der Unterschied ist so groß, daß er selbst durch die Bildungswärme des Superoxydes (+9,1) nicht ausgeglichen werden kann. Das Bariumsuperoxyd muß sich deshalb dem Mangansuperoxyd entgegengesetzt verhalten und durch Kohlensäure zersetzen lassen, was in der That der Fall ist.

Hier treten aber noch andere Erscheinungen auf, deren Erklärung nicht weniger interessant ist. In der That ist der thermische Unterschied so groß, daß, wenn man bei niedriger Temperatur und mit Vorsicht arbeitet, sowohl durch Einwirkung von Kohlensäure, als auch von Salzsäure, wie es oft geschieht, eine intermediäre Verbindung entsteht, nämlich das Wasserstoffsuperoxyd, welches, für sich selbst endothermisch (−10,8), die Energie, deren es zu seiner Bildung bedarf, aus dem Wärmeüberschusse schöpft, welcher durch die Einwirkung der Säure hervorgebracht wird. Bei höherer Temperatur findet dies nicht statt, da das Wasserstoffsuperoxyd dann nicht mehr existenzfähig ist und das System dem thermischen Maximum zustrebt. Der Gegensatz zwischen dem Bariumsuperoxyd und dem Mangansuperoxyd tritt ferner dadurch ans Licht, daß die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd selbst als intermediäre Verbindung nicht möglich ist, wenn man mit Mangansuperoxyd oder mit Eisensuperoxyd bei Gegenwart einer Säure arbeitet, weil sie unter Absorption von Wärme geschehen müßte:



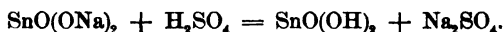
während die Reaktion der Salzsäure auf das Bariumsuperoxyd nach des Vf's. Messungen:



entwickelt. Nach der Berechnung würde man $-6,0 + 27,8 - 10,8 = +11,0 \text{ cal}$ haben.

Dieser Gegensatz zwischen den Superoxyden der Metalle, welcher darin besteht, daß einige bei Gegenwart von Säuren Wasserstoffsuperoxyd bilden und andere nicht, ist bekanntlich die Veranlassung zur Aufstellung der Theorie von den Ozoniden und den Antozoniden gewesen. Man sieht, daß er sich auf thermischem Wege ebenso gut erklärt, wie die Verdrängung der Kohlensäure durch den freien Sauerstoff in den Carbonaten. (C. r. 96. 88–90. [8.] Jan.)

Peter T. Austen, Über die Fällung des Zinnoxydes aus Natriumstannat. Wenn eine Lösung von Natriumstannat angesäuert wird, so scheidet sich Zinnoxydhydrat ab nach der Gleichung:



Der Niederschlag löst sich durch einen Überschuss des Fällungsmittels. Das gefällte Zinnhydrat ist voluminös, flockig und gallertartig, ähnlich wie Thonerde. Auch durch Kohlensäure wird aus einer Lösung von Natriumstannat das Zinnoxydhydrat abgeschieden. Endlich geschieht dasselbe, wenn man anstatt der Säuren eine Lösung von Natriumdicarbonat anwendet und kocht:



Nach dem Trocknen bildet der Niederschlag ein schweres, äußerst feines Pulver. Diese Reaktion bietet ein ausgezeichnetes Mittel zur Darstellung des Zinnoxydes in großen Quantitäten dar. (Chem. N. 46. 286. 22. Dez. 1882.)

Bruno Gerdes, Über die bei der Elektrolyse des carbaminsauren und kohlensauren

Ammons mit Wechselströmen und Platinelektroden entstehenden Platinbasen. Wie DRECHSEL (79. 753; 81. 164) gezeigt hat, werden die Platinelektroden bei der Elektrolyse der oben genannten Salze stark angegriffen, wobei sich teils lösliche, teils unlösliche Basen bilden. Auf DRECHSEL's Veranlassung hat der Vf. diesen Vorgang genauer untersucht und gefunden, daß sich dabei verschiedenartige Basen bilden, je nachdem man den Elektrolyten mit Eis abkühlt oder nicht. (Journ. prakt. Chem. 26. 257—76. Okt. 1882.)

E. Drechsel macht unter der Überschrift: Über die „*Ammonplatindiammoniumverbindungen*“ Bemerkungen zu der vorstehenden Arbeit. (Journ. prakt. Chem. 26. 277—81. Okt. 1882. Leipzig.)

Moritz Traube, Über das Verhalten von Platin oder Palladium gegen Kohlenoxyd oder Wasserstoff bei Gegenwart von Sauerstoff und Wasser. Vorläufige Mitteilung. (Ber. Chem. Ges. 15. 2854. 11. Dez. [23. Nov.] 1882. Breslau.)

Wilh. Pillitz, Studien über das Silberoxydul. (Ztschr. anal. Chem. 21. 496—506. Nov. [April] 1882. Budapest.)

Julius Löwe, Über den qualitativen Nachweis und quantitative Bestimmung des Arsens, Schwefels, Phosphor, sowie einiger in geringer Menge im gediegenen Kupfer des Handels vorkommenden Metalle. (Ztschr. anal. Chem. 21. 516—23. Nov. [April.] 1882. Frankfurt a. M.)

Otto Freiherr von der Pfordten, Notiz zur Reduktion der Wolframverbindungen. (Ber. Chem. Ges. 15. 2975—76. 8. Jan. [20. Nov. 1882.] München.)

W. Halberstadt, Neue Methode zur Trennung der Vanadinsäure von den Metallen. Die Methode, um Vanadinsäure von den Metallen Barium, Calcium, Zink und Blei zu trennen, gründet sich, wie CLASSEN's Methode der Trennung der Phosphorsäure und Arsensäure von den Metallen (79. 618) darauf, daß bei dem Erhitzen von Ammoniumoxalat und Essigsäure die Metalle als Oxalat ausgefällt werden. (Ztschr. anal. Chem. 22. 1—4. Jan. Aachen.)

P. de Wilde, Einwirkung von Phosphortrichlorid und -tribromid auf Phosphorwasserstoffgas. Der Vf. schließt aus thermochemischen Daten, daß die von H. ROSE angegebene Reaktion unmöglich ist, wenn man nicht die Entwicklung von mindestens 21,4 cal bei der Bildung von 2 Atomen amorphem Phosphor annehmen will. Nach der Ansicht des Vfs. ist es hauptsächlich der Dampf des flüssigen, in dem Phosphorwasserstoffgase enthaltenen Phosphorwasserstoffes, welcher auf Phosphortrichlorid wirkt. Der feste gelbe Körper, welchen ROSE beobachtete, und welchen er gelben Phosphor nennt, ist ein fester Phosphorwasserstoff. (Chem. N. 46. 301. 29. Dez. 1882.)

4. Organische Chemie.

C. Schorlemmer und T. E. Thorpe, Über die normalen Paraffine. IV. Mitteil. Diese Mitteilung enthält die Resultate einer Untersuchung, welche angestellt worden war, die Konstitution des Heptans aus Pinus Sabiniana (79. 402. 565. 787) festzustellen. Das reine Heptan wurde in ein Gemisch von Chloriden und diese dann in die entsprechenden primären und sekundären Alkohole umgewandelt. Durch Oxydation des Alkohols und Analyse der dabei entstehenden Silbersalze wurde bewiesen, daß dieses Heptan primären Heptylalkohol und Methylpentylcarbinol gegeben hat; genau so, wie das Heptan aus dem Petroleum. Eine zweite Portion der Chloride wurde in Heptylen (Siedep. 98,5°) umgewandelt, welches abweichend von dem Heptylen mit analoger Konstitution sich nur schwer mit Salzsäure verbindet. Durch einen Oxydationsversuch wurde der Beweis geliefert, daß es Butylmethyläthylen, $C_4H_9CH=CH.CH_3$, ist, welches nur aus dem sekundären Heptylchlorid, $C_7H_{15}-CH_2-CHCl.CH_3$, entstanden sein konnte. Die Resultate zeigen von neuem, daß, wenn Chlor auf ein normales Paraffin wirkt, nicht sämtliche, durch die Theorie angegebenen Chloride, sondern nur ein primäres und ein sekundäres, welches die Gruppe $-CHCl.CH_3$ enthält, entstehen. (Chem. N. 47. 2. 5. Jan.)

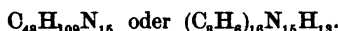
Victor Meyer und M. Ceresole, Über die Konstitution der Nitrosokörper. (Ber. Chem. Ges. 15. 3067—74. 8. Jan. [Dez. 1882.] Zürich.)

H. Dahm, Tafeln zur schnellen Ermittlung des Alkoholgehaltes geistiger Flüssigkeiten nach Gewichtsprozenten bei der Destillationsmethode. (Ztschr. anal. Chem. 21. 485—95. Nov. 1882.)

Gustav Niederist, Über Trimethylenglykol und Trimethylenbasen. Das Trimethylenglykol wurde in der von ERLÉNMEYER (79. 499) angegebenen Weise durch Sättigung von Allylbromid mit Bromwasserstoffsäure bei ca. —24° und nachheriges Erwärmen auf 40° dargestellt. Aus diesem gewann Vf. durch Einwirkung von Wasser den Trimethylenglykol, dessen Eigenschaften mit denjenigen des von GEROMONT (71. 434) und REBOUL (74. 499) durch Verseifen des Normalpropylenacetates erhaltenen übereinstimmen. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Trimethylenglykol bei gewöhnlicher

Temperatur erhielt man eine Salzmasse, die neben viel Bromammonium einen amorphen, in Wasser unlöslichen Körper und die in Alkohol sehr schwer löslichen, in Wasser leicht löslichen Bromhydrate nicht flüchtiger Basen enthält. Von diesen giebt das eine mit Bromcadmium, das andere mit Goldbromid ein schwer lösliches Doppelsalz, während durch starke Kalilauge daraus das Gemenge der freien Basen abgeschieden wird. Aus der von der Salzmasse abfiltrierten alkoholischen Lösung erhält man beim Eindampfen reichliche Mengen eines mit der in den Röhren ausgeschiedenen amorphen, unlöslichen Substanz identischen Körpers. Beim Erhitzen der Röhren bleibt die Bildung dieses unlöslichen Körpers auf die in den Röhren sich ausscheidende Menge beschränkt. Dagegen ist das entstandene Bromammonium von einer dicken, in Alkohol sehr schwer löslichen Flüssigkeit durchtränkt, welche das Gemenge des durch Bromcadmium und des durch Goldbromid fällbaren Bromhydrates in reichlicher Menge enthält.

Die Untersuchung dieser Produkte ergab für den unlöslichen Körper die Formel:



Für das Kadmiumdoppelsalz $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Br}_2\text{Cd}$, und für das Golddoppelsalz $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Au}_2\text{Br}_{10}$ oder $(\text{C}_3\text{H}_8)_6\text{N}_6\text{H}_4(\text{HBr})_4(\text{AuBr}_3)_4$; also Tetratrimethylenpentaminbromhydratgoldbromid. Aus letzterem konnte durch Einwirkung von Kalilauge die freie Base $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_6\text{Br}_4$ dargestellt werden. (Monatsh. f. Chem. 3. 838—49. Dez. [7.* Dez.] 1882. Wien, LIEBEN'S Laboratorium.)

Br. Pawlewski, Über die Beständigkeit des Trimethylcarbinols. (Ber. Chem. Ges. 15. 3034—36. 8. Jan. [Dez.] 1882. Lemberg.)

Maquenne, Zersetzung der Ameisensäure durch das elektrische Effluvium. Der Apparat, der zu diesen Untersuchungen benutzt wurde, bestand aus einer BERTHELOT'schen Ozonisationsröhre, welche 10—15 g Ameisensäuremonohydrat enthielt und durch Bleiröhren einerseits mit der Luftpumpe und andererseits mit dem Quecksilbermanometer verbunden war. Bald nach Schließung des Stromes und nachdem der Apparat evakuiert war, sah man das Quecksilber im Manometer sinken und zwar mit allmählich abnehmender Geschwindigkeit. Beim Beginne des Versuches stieg mitunter das Quecksilber zuerst um 1—2 mm, jedenfalls weil der Wasserdampf mit der Ameisensäure ein wenig flüchtiges Hydrat giebt, aber bald sank es wieder in regelmäßiger Weise herab. Es entstehen also während der Wirkung des Effluviums gasförmige Produkte. Setzt man zugleich mit dem Induktionsapparate die Luftpumpe in Gang, so ist es leicht, durch eine geeignete Stellung des Hahnes das Niveau des Quecksilbers in konstanter Höhe zu erhalten, woraus man die Spannung der während der Zersetzung entwickelten Gase berechnen kann: Diese Gase wurden gesammelt und analysiert. Bei allen Flüssigkeiten, die der Vf. im Laufe seiner Versuche benutzt hat, zeigte sich stets, daß die Zusammensetzung der Gase mit der inneren Spannung des Apparates, d. h. mit der Schnelligkeit, mit der die Pumpe arbeitete, variierte.

Hieraus läßt sich schließen, daß die durch das Effluvium bewirkte Zersetzung keine einfache ist, und daß, da keine einzige Reaktion augenblicklich erfolgt, Produkte sekundärer Reaktionen auftreten müssen, welche sich in den gesammelten Gasen miteinander gemischt finden, besonders wenn sie längere Zeit in dem Apparate verweilt haben. Hierdurch wird es möglich, die Anfangsreaktionen von den sekundären zu unterscheiden. Der Druck im Innern des Apparates überstieg bei den Versuchen niemals 100 mm Quecksilber, weil bei höherem Drucke Funken auftreten, deren Wirkung eine andere ist. Mit Ameisensäure wurden folgende Resultate erhalten:

Innerer Druck	2—3 mm	10 mm	20 mm	30 mm	100 mm
Kohlensäure	28,4	30,8	31,7	35,5	38,5
Kohlenoxyd	46,3	38,6	35,1	29,6	25,4
Wasserstoff	25,3	30,6	33,2	34,9	36,1.

Vielleicht sind diese Gase noch mit einer Spur Methan und Äthylen gemischt, was der Vf. aus kleinen, im Eudiometer beobachteten Störungen schließt; indes glaubt er, diese vernachlässigen zu können, da die Menge jedenfalls 0,5 Volumprozent nicht übersteigt. Man sieht, daß die Menge des Kohlenoxydes mit zunehmendem Drucke geringer wird; dafür treten Kohlensäure und Wasserstoff in größeren Mengen und nahezu gleichen Volumen auf. Da es schwer ist, diese Änderungen allein auf den Druck zurückzuführen, so glaubt der Vf. aus den Beobachtungen schließen zu dürfen, daß die Anfangsreaktion nach der Gleichung $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 = 2\text{CO} + 2\text{HO}$ ist, welche mit einer Wärmeabsorption von $-3,1$ cal erfolgt. Kohlensäure und Wasserstoff würden dann die Produkte einer sekundären Reaktion sein, welche zwischen dem Kohlenoxyd und dem Wasserdampfe eintritt. Die Gleichung $\text{CO} + \text{HO} = \text{CO}_2 + \text{H}$, welche dies ausdrückt, ist, wenn alle Körper

gasförmig sind, exothermisch; aber man weiß, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht eintritt, sondern daß sie die Mitwirkung einer fremden, hier dem elektrischen Effluvium entlehnten Energie verlangt. Der Vf. hat sich überzeugt, daß diese Einwirkung des Kohlenoxydes auf den Wasserdampf unter Mitwirkung von Platinschwamm bei 150° stattfindet. Um aber ganz sicher zu sein, wurde feuchtes Kohlenoxyd bei 80–90 mm der Einwirkung des Effluvioms ausgesetzt, wobei man folgende Resultate erhielt:

Dauer des Versuches	5 Minuten	1 Stunde	3 Stunden
Kohlensäure	14,3	49,5	48,3
Kohlenoxyd	71,4	2,9	4,0
Wasserstoff	14,3	47,6	47,7.

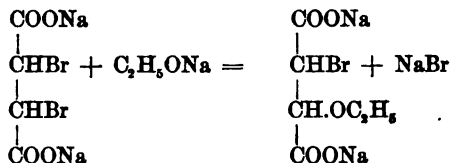
Es waren außerdem einige Spuren Kohlenwasserstoff gebildet worden. Das Effluvium verwandelt also feuchtes Kohlenoxyd rasch in Kohlensäure und Wasserstoff um, allein die Reaktion scheint nicht vollständig zu sein, jedenfalls wegen der Wiederzersetzung der Kohlensäure: es existiert eine Grenze, welche bei etwa 3 p. c. übrig bleibenden Kohlenoxydes liegt. Die Resultate stimmen übrigens mit denen überein, welche BERTHELOT erhielt, als er die gasförmige Ameisensäure in geschlossenen Röhren auf 260° erhitzte, wobei er ebenfalls die Bildung von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasserstoff beobachtete, deren relative Mengen sich mit der Dauer des Versuches änderten.

Im kontinuierlichen Vakuum zersetzt sich die Ameisensäure auf dieselbe Weise: als man die Dämpfe derselben mit geringer Spannung durch eine evakuierte rotglühende Röhre leitete, wurden 25,0 p. c. Kohlensäure, 51,1 p. c. Kohlenoxyd und 23,9 p. c. Wasserstoff erhalten. Diese Zahlen stehen den obigen, bei schwachem Drucke erhaltenen nahe. (C. r. 96. 63–66. [2.*] Januar.)

E. Baudrowski, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Acetylendicarbonsäure*. (Ber. Chem. Ges. 15. 2694–98. 27. Nov. [Okt.] 1882. Krakau.)

Br. Radziszewski, *Über Glyoxalin und seine Homologe*. (Ber. Chem. Ges. 15. 2706 bis 2708. 27. [15.] Nov. 1882. Lemberg.)

F. Mulder und H. J. Hamburger, *Einwirkung von Natriumäthylat auf das symmetrische Natriumdibromsuccinat*. In 25 g käuflichen absoluten Alkohol (von ungefähr 98 p. c.) wurden 0,2875 g Natrium eingetragen und mit der so entstandenen Lösung von Natriumäthylat 1 g wasserfreies Natriumdibromsuccinat gemischt, wodurch eine gelatinöse Masse entstand. Nach Zusatz von etwas Wasser wurde filtriert und die Lösung durch Alkohol gefällt. Die gelatinöse Masse entstand von neuem; sie wurde auf einem Filter mit Alkohol gewaschen, um alles Bromnatrium zu entfernen. Nach dem Trocknen bildet sie eine voluminöse, sehr hygroskopische Substanz, deren Analyse ergab, daß die Reaktion nach der Gleichung:



verlaufen ist. Es zeigt sich hiernach, daß das zweite Atom Brom sich nicht leicht durch eine Äthoxylgruppe, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, ersetzen läßt. Durch nochmalige Einwirkung von Natriumäthylat auf diese Verbindung, welche man Natriummonobromäthylmalat nennen kann, hoffen die Vff., die *Diäthylweinsäure* zu erhalten, zu deren Darstellung sie bereits früher (Ber. Chem. Ges. 14. 918) Versuche ausgeführt haben, ohne indes zum Ziele zu gelangen. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 1. 154–55. Okt. [26. Juni.] 1882. Utrecht.)

M. Conrad und M. Guthzeit, *Einwirkung des Chloroforms auf Natriummalonsäure-ester*. (Ber. Chem. Ges. 15. 2841–44. 11. Dez. [26. Nov.] 1882. Aschaffenburg.)

A. E. Matthews und W. R. Hodgkinson, *Über Acetessigesterdarstellung*. Vorläufige Mitteilung. (Ber. Chem. Ges. 15. 2679. 27. [1.] Nov. 1882. London.)

E. Reboul, *Einwirkung von Triäthylamin auf das symmetrische Trichlorhydrin und über die zwei isomeren dichlorwasserstoffsäuren Glycide*. Vf. hat schon früher mitgeteilt, daß, wenn man Triäthylamin auf die Monochlor- und Monobromderivate der Kohlenwasserstoffe der fetten Reihe einwirken läßt, jenes den letzteren HCl oder HBr entzieht, wenn das Halogen für Wasserstoff in einer CH_2 - oder CH -Gruppe substituiert ist, während, wenn das Halogen in einer CH_2 -Gruppe steht, einfache Fixation und Bildung eines quaternären Ammoniumchlorides oder -bromides erfolgt, wie HOFMANN vor längerer Zeit ge-

verwandte. Wie zu erwarten war, erhielt man mit Platinchlorid die beiden isomeren Chloroplatinate (α) und (β). Es bildeten sich dabei nur Spuren von Triäthylammoniumplatinchlorid. Also verliert das symmetrische Trichlorhydrin anstatt 2 Mol. Triäthylamin zu fixieren, wie die Existenz von zwei CH_2Cl -Gruppen voraussetzen ließe, Chlorwasserstoff, dessen Chlor theils in eine CH_2Cl -Gruppe, anderenteils in eine mittlere CHCl -Gruppe tritt.

Was die zwei isomeren dichlorwasserstoffsäuren Glycide betrifft, die aus dieser Elimination hervorgehen und beide eine CH_2Cl -Gruppe enthalten, so folgen sie dem Gesetze der Chlorwasserstoffäther der einatomigen primären Alkohole und fixieren einfach Triäthylamin. Die zwei quaternären Ammoniumchloride, welche sie liefern, werden leicht durch frisch gefälltes Silberoxyd zersetzt und geben Ammoniumhydrate, welche aus Chlorcalcium Kalk abscheiden. Der Vf. hat sie nicht weiter untersucht. (C. r. 993–96. [20.*] Nov. 1882.)

P. van Romburgh, Über die *Formine des Glycerins*. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 1. 186–87. Okt. 1882.)

W. H. Perkin, Über die *Kondensationsprodukte des Önanthols*. II. Mitteil. (I. s. S. 50). Wenn naszierender Wasserstoff auf Önanthol einwirkt, so bildet sich bekanntlich Heptylalkohol; außerdem aber entstehen noch Produkte von höherem Siedepunkte, welche der Vf. genauer untersucht hat. Das Önanthol wurde zuerst in Essigsäure gelöst und Natriumamalgam mit 2 p. c. Natrium hinzugesetzt. Nach beendigter Einwirkung setzte man Wasser zu und destillierte das abgeschiedene Öl, nachdem es getrocknet war, bei 300 mm Druck. Der Anteil, welcher unter 200° überging, bestand hauptsächlich aus Heptylalkohol und Önanthol. Die höhere Fraktion enthielt den *Aldehyd* $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}$, und den *Aldehyd* $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}$. Bei einem anderen Versuche löste man das Önanthol in einem großen Überschusse von Äther und behandelte die auf Wasser schwimmende Lösung mit Natrium. Die wässrige Lösung enthielt nachher Heptylsäure; die ätherische Lösung wurde zwischen 150 und 200° destilliert, wobei Önanthol und Heptylsäure übergingen; hierauf steigerte man die Temperatur und der Rest destillierte zum größten Teile zwischen 250 und 310° . Dieses Destillat wurde nochmals fraktioniert, wodurch man einen Aldehyd in Form von Krystallblättchen erhielt, die bei $29,5^\circ$ schmolzen und zwischen 266 und 268° siedeten. Die Zusammensetzung desselben war $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}$. Außerdem wurde noch eine zweite Substanz erhalten, welche sich als ein bei 10° erstarrendes und über 320° siedendes Öl abschied, das ammoniakalisches Silbernitrat reduzierte und die Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}$ hatte. Der Vf. untersuchte zuerst die Oxydationsprodukte des Aldehydes $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}$. Die Hauptprodukte (mit Chromsäure oder Silberoxyd) waren Heptylsäure und Hexylsäure; mit Silberoxyd wurde aber noch eine bei 300 – 310° siedende Säure von der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_4$ erhalten. Als man den Aldehyd $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}$ in Essigsäure löste und die Lösung zuerst mit einem Zinkkupferelemente und dann mit Natriumamalgam in Berührung brachte, so erhielt man ein bei 270 – 275° siedendes Öl, welches der Analyse zufolge der von dem Vf. bereits früher beschriebene *Alkohol* $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}$ war. Der Vf. erörtert hierauf die Konstitution der beiden Körper. Der feste Aldehyd und die daraus erhaltene Säure sind isomer mit dem Myristylaldehyd und der Myristylsäure. Die durch Oxydation entstandene Säure

muß *Heptylpentylessigsäure*,

$$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2$$

$$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}-\text{COOH}$$
 sein.

Der letzte Teil der Abhandlung beschäftigt sich mit Angaben über die Polymerisation des Önanthols. Das feste Polymere $(\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O})_n$ wurde destilliert, und verschiedene Versuche, die Vf. damit ausföhrte, lassen schliessen, daß $n=4$ sei, und daß der Körper demnach die Zusammensetzung $\text{C}_{56}\text{H}_{112}\text{O}_4$ haben muß. (Chem. N. 46. 299. 29. [21.] Dez. London, Chem. Soc.)

F. P. Treadwell und **B. Westenberger**, *Zur Kenntniss der Nitrosoketone*. I. Eine neue Bildungsweise der Acetoximsäure. II. Nitrosoisobutylketon. (Ber. Chem. Ges. 15. 2786–89. 11. Dez. [15. Nov.] 1882. Zürich.)

Victor Meyer, Über *salzsäures Hydroxylamin*. (Ber. Chem. Ges. 15. 2789–90. 11. Dez. [15. Nov.] 1882. Zürich.)

Alois Janny, Über die *Acetoxime*.

Dimethylacetoxim, $\text{CH}_3-\text{C}(\text{NHO})-\text{CH}_3$ (Acetoxim),
 Äthylmethylacetoxim, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{NHO})-\text{CH}_3$,
 Methylpseudobutylacetoxim, $\text{CH}_3-\text{C}(\text{NHO})-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$,
 Methylphenylacetoxim, $\text{CH}_3-\text{C}(\text{NHO})-\text{C}_6\text{H}_5$,
 Diphenylacetoxim, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{NHO})-\text{C}_6\text{H}_5$.

(Ber. Chem. Ges. 15. 2778–83. 11. Dez. [15. Nov.] 1882. Zürich.)

J. Petraczek, Über die Aldoxime.

Äthylalldoxim, C_4H_9NO ,
 Propylalldoxim, C_5H_9NO ,
 Isobutylalldoxim, C_5H_9NO ,
 Benzylalldoxim, C_7H_9NO .

(Ber. Chem. Ges. 15. 2783—86. 11. Dez. [15. Nov.] 1882. Zürich.)

E. Schulze, Abscheidung des Asparagins aus Flüssigkeiten. (Ber. Chem. Ges. 15. 2855—56. 11. [1.] Dez. 1882. Zürich.)

Paul Friedländer und Arthur Weinberg, Über einige im Pyridinkerne substituierte Chinolinderivate.

β -Chlorcarbostyryl [α -, β -Oxychlorochinolin],
 β -Oxycarbostyryl [α -, β -Dioxychinolin],
 γ -Bromcarbostyryl [α -, γ -Bromoxychinolin],
 γ -Oxycarbostyryl [α -, γ -Dioxychinolin],
 α -Oxychinophenol [Benzoxycarbostyryl].

(Ber. Chem. Ges. 15. 2679—85. 27. [9.] Nov. 1882. München.)

H. Weidel und M. Russo, Studien über das Pyridin. (Monatsh. f. Chem. 3. 850 bis 885. [14.* Dez.] 1882. Wien.)

E. Baudrowski, Über Propargylsäure ($C_3H_3O_2$). (Ber. Chem. Ges. 15. 2698—2704. 27. Nov. [Okt.] 1882. Krakau.)

A. P. N. Franchimont, Untersuchung eines Honigs von Sumatra. Dieser Honig stammte von *Apis indica* und war in der Regenzeit geerntet worden. Er gelangte ein halbes Jahr später in die Hand des Vf.s, und zwar im Zustande der Gärung. Trotzdem führte er eine Analyse davon aus und fand darin 26,6 Wasser, Lävulose und Glykose, beide identisch mit den bereits bekannten im Verhältnisse von 5,92 der ersten zu 7,41 der letzten; ferner eine Spur Wachs, Stärkemehl, Pollenkörner, Pflanzenfragmente, doch in unbedeutenden Mengen. Saccharose und Dextrin konnten nicht nachgewiesen werden. Nach dem Einäschern des Honigs blieben 0,23 p. c. Asche. (Tijdschr. v. d. Nederl. Maatsch. ter bev. van Nijverheid [4.] 6. 326; Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 1. 223.)

Die neueren Arbeiten über Chlorophyllfunktion, Assimilation und Atmung der Pflanzen,

dargestellt

von

Dr. ROBERT SACHSSE.

(Fortsetzung.)

Dafs dies in der That der Fall ist, zeigen folgende Resultate GODLEWSKY's:

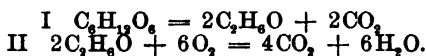
	Papaver somniferum	Ricinus communis
O aufgenommen . . .	21,72 ccm	15,29 ccm
CO ₂ ausgeschieden . . .	32,62 "	19,58 "
Verhältnis O : CO ₂ . . .	100 : 150	100 : 128

Auch die allerdings geringe Volumvermehrung, welche bei keimendem Weizen (s. Tabelle) beobachtet worden ist, muß wahrscheinlich auf solche Vorgänge zurückgeführt werden.

Der zweite Prozeß, von dem oben die Rede war, ist die sogen. intramolekulare Atmung, d. h. Atmung und Kohlensäureentwicklung auf Kosten von Sauerstoff, der aus dem Molekül der veratmeten Verbindung stammt. Natürlich ist dieser Vorgang mit dem eben besprochenen Falle der Stoffmetamorphose ganz nahe verwandt und nicht immer deutlich von ihm zu unterscheiden. Es dürfte aber doch wohl richtiger sein, solche Umwandlungsprozesse, die einerseits allerdings ein Kennzeichen der Atmung, nämlich die Abscheidung von Kohlensäure an sich tragen, andererseits aber den nachweisbaren Zweck verfolgen, bestimmte Stoffe, die zur Ausbildung des Zellkörpers und zum Wachstum verbraucht werden, auszubilden, von dem reinen Atmungsprozesse zu unterscheiden, bei welchem auch das zweite Kennzeichen, die Konsumption von Sauerstoff nicht fehlt.

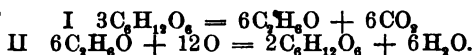
Die Vertreter der intramolekularen Atmung sind namentlich PFEFFER und WORTMANN. Der erstgenannte Forscher nimmt an, dafs die bei der Atmung verbrauchte Gly-

kose nicht unmittelbar durch den Sauerstoff oxydiert werde, sondern erst wie bei der Hefegärung in Kohlensäure und Alkohol zerfalle, welcher dann weiter durch den atmosphärischen Sauerstoff zu Kohlensäure und Wasser oxydiert wird. Dieser Vorgang läßt sich somit durch folgende Gleichung ausdrücken:



Im schließlichen Endresultat unterscheidet sich natürlich diese Vorstellung von der Atmung nicht von der gewöhnlichen, nach welcher der atmosphärische Sauerstoff die Stärke oder den Zucker sofort vollkommen verbrennt. Die Volumverhältnisse sind nach der einen oder der anderen Anschauung dieselben, sobald der Prozeß zu Ende geführt ist, wohl aber sind während seines Verlaufs Störungen in den Volumverhältnissen der umgebenden Luft denkbar, wenn die intramolekulare Atmung überhaupt in größerem Umpfange eintritt. Es ist nämlich immerhin möglich, daß eine Zeit lang der Atmungsprozeß nur nach Gleichung I, eine andere Zeit lang nur oder vorzugsweise nach Gleichung II verläuft, was äußerlich in der ersten Periode durch eine bedeutende Volumvermehrung, in der zweiten durch eine entsprechende Volumverminderung zum Ausdruck gelangen würde.

Der zweite Vertreter der intramolekularen Atmung, WORTMANN, geht sogar noch etwas weiter wie PFEFFER. Der bei der Atmung in Gestalt von Kohlensäure austretende Sauerstoff stammt nach ihm lediglich aus dem Stärkemolekül, und der aufgenommene Sauerstoff wird nur dazu verwandt, den bei dieser Zersetzung des Stärkemoleküls bleibenden Rest wieder zu Stärke zu oxydieren. Die Zersetzungsgleichungen WORTMANN'S sind folgende:



Selbstverständlich wird auch nach dieser Auffassung das schließliche Resultat, was die Volumverhältnisse anlangt, dasselbe sein, wie nach der gewöhnlichen Auffassung, wohl aber können wiederum periodenweise Schwankungen eintreten, die bald zu einer Volumvermehrung, bald zu einer Volumverminderung Veranlassung geben.

PFEFFER sowohl wie WORTMANN sind geneigt, das, was im Vorstehenden als intramolekulare Atmung bezeichnet wurde, als normale Atmung anzusehen, so daß der Atmungsvorgang ganz allgemein, und nicht bloß in diesem oder jenem speziellen Falle, nach einem oder dem anderen Schema verlaufen müßte. Es soll hier nicht weiter auf diese Frage eingegangen, und nur bemerkt werden, daß die Versuche von BORODIN (Bot. Ztg. 1881. 128), GODLEWSKY (a. a. O.) und von WILSON (Centralbl. f. Agrikulturchemie 11. 674) etc. nicht gerade zu Gunsten der PFEFFER-WORTMANN'schen Anschauung sprechen. Das, was aber unbedingt anerkannt werden muß, ist, daß unter besonderen Umständen allerdings diese sogen. intramolekulare Atmung eintritt. Sicher ist, daß sie sich einstellt, wenn die normale Atmung infolge von Sauerstoffmangel sehr erschwert ist.

Das Eintreten von Prozessen, die oben als intramolekulare Atmung bezeichnet worden, ist weiter zu beachten, wenn es sich um den Einfluß der Temperatur auf die Atmung handelt. Es handelt sich dann nicht mehr allein um die Frage, in welcher Weise ist die Atmung überhaupt von der Temperatur abhängig, sondern in welcher Weise ist erstlich die normale, zweitens die intramolekulare Atmung abhängig, oder, wenn man letztere für gleichbedeutend mit der ersteren hält, in welcher Weise wird Gleichung I und Gleichung II beeinflusst. Die Frage nach dem Einflusse der Temperatur ist von A. MAYER in ausgedehnten Versuchareihen bearbeitet worden, wobei er sich des von ihm und WOLKOFF konstruierten Atmungsapparates bediente, bei dem die Atmungsintensität nur nach der Sauerstoffaufnahme beurteilt wird. Die Atmung einer Pflanze (Weizenkeimlinge) beginnt hiernach bei Temperaturen, die weit niedriger liegen als das Wachstumsminimum derselben Pflanze, und selbst schon etwas unter 0°; sie steigt alsdann annähernd proportional der Temperatur weit über das Wachstumsoptimum hinaus bis zu Wärmegraden, bei welchen das Längenwachstum erlischt, gleichmäßig fort und hört erst auf, ungefähr mit der Lebensfähigkeit der Pflanzen überhaupt.

Wie man hieraus sieht, ist nach der Art der Versuchsanstellung die Lösung der oben gestellten Aufgabe gar nicht möglich. Um zu erfahren, ob Steigerung der Temperatur die intramolekulare Atmung hervorruft, und in welchem Sinne sie dieselbe begünstigt, müßte man die gleichzeitig ausgeatmeten Mengen der Kohlensäure kennen, denn möglicherweise steigt ja deren Menge in einem ganz anderen Verhältnisse als die des absorbierten Sauerstoffs. Indes läßt sich das Fehlende aus anderen Versuchen ergänzen. MAYER hat nämlich selbst in einer zweiten Versuchsreihe bei verschiedenen Temperaturen die Kohlensäureausscheidungen von Weizenkeimlingen bestimmt und gefunden, daß der Ver-

lauf dieser Ausscheidungen annähernd der Voraussetzung entsprach, daß bei niedrigen und bei hohen Temperaturen das Verhältnis zwischen aufgenommenem Sauerstoff und ausgeschiedener Kohlensäure ein ähnliches sei. Eine weitere Versuchsreihe ist ferner von RISCHAWI (Versuchs-Stat. 19. 338) allerdings mit einer anderen Keimpflanze (*Vicia faba*) angestellt worden, bei welcher die Atmungsintensität an den Kohlensäureausscheidungen gemessen wurde. RISCHAWI sagt darüber fast mit den gleichen Worten wie MAYER: Die Atmung beginnt bei so niedrigen Temperaturen, bei welchen die Pflanze sich nicht entwickeln kann. Hiernach steigert sich die Atmung beinahe proportional der Temperatur, bis diese Grade erreicht, bei welchen das Wachstum der Pflanze am stärksten beschleunigt wird, und steigt dann noch weiter, bis die Temperatur Grade erreicht, bei welchen das Wachstum endlich vollkommen aufhört.

Aus diesen Resultaten muß man den Schluss ziehen, daß bei stärkehaltigen Keimpflanzen, hinreichender Sauerstoff in der umgebenden Luft vorausgesetzt, die beiden Phasen der intramolekularen Atmung in gleichem Sinne beeinflusst, d. h. beschleunigt werden. Das Volum der ausgeschiedenen Kohlensäure und des absorbierten Sauerstoffs ist nahezu gleich, und dieses Verhältnis wird auch durch die Temperatur nicht verändert.

Die Atmungsintensität erwachsener chlorophyllhaltiger Organe steigt gleichfalls mit der Temperatur, wobei indes, wenigstens nach den Untersuchungen, die DEHERAIN und MOISSAN gemeinschaftlich (Compt. rend. 78. 1112), letzterer später allein fortsetzte, das Verhältnis zwischen Kohlensäure und Sauerstoff sehr bedeutenden Schwankungen unterliegen kann. Bei niedriger Temperatur (unter 20°) sollen nämlich alle Pflanzenteile (Blätter) mehr Sauerstoff aufnehmen als sie Kohlensäure ausscheiden, bei einer bestimmten, für die Spezies variablen Temperatur wird das aufgenommene Sauerstoffvolum ziemlich vollständig durch ein gleiches Kohlensäurevolum ersetzt, und beim Überschreiten dieser Temperatur übertrifft die Kohlensäureausscheidung die Sauerstoffabsorption. Wahrscheinlich erklären sich indes diese so abweichenden Resultate auf andere Weise. In der ersten Zeit des Versuchs hat sich die Absorption des Blattes für Kohlensäure geltend gemacht und durch mechanische Bindung derselben das Volum verringert. Die überschüssige Kohlensäure in den letzten Versuchen rührt dagegen wahrscheinlich von dem Eintritt der intramolekularen Atmung her, die bei Versuchen mit umfangreichen Objekten, wie Blätter, sich um so schneller einstellen wird, weil das Verhältnis zwischen der atmenden Masse und dem verfügbaren Sauerstoff ungünstig ist.

Bei Atmung von Blütenknospen von *Papaver somniferum* fand GODLEWSKI (a. a. O.) vollständige Volumgleichheit:

O aufgenommen	41,45 ccm	45,27 ccm	49,34 ccm
CO ₂ ausgeschieden	41,83 „	46,05 „	49,83 „

Nach diesen Erörterungen über die Atmung muß wieder zu der Assimilation zurückgegangen werden, und zwar zunächst zu derjenigen vorwiegend fetter oder ölhaltiger Pflanzenteile, da über deren Gaswechsel im Lichte die genauesten und zuverlässigsten Angaben vorliegen. Es sind dies die schon oben erwähnten Versuche von HOLLE über die Assimilationsthätigkeit von *Strelitzia Reginae*, bei denen zu bedauern ist, daß der Gaswechsel im Dunklen nicht mit derselben Sicherheit verfolgt worden ist, wie der Gaswechsel im Lichte. Es wurden mit *Strelitzia*-Blättern nur zwei Atmungsversuche angestellt, die eine kleine Volumverminderung ergaben. Bei dem einen Versuche wurden während der neunstündigen Versuchsdauer 0,55 ccm Kohlensäure ausgeatmet, die Kontraktion des Gasvolums betrug 0,16 ccm. Es sind also $0,55 \div 0,16$ ccm Sauerstoff eingeatmet worden, von denen aber nur 0,55 ccm oder 77 p. c. in Form von Kohlensäure wieder erschienen sind. Ähnlich war das Resultat eines zweiten Versuches. „Als unbedingt beweisend können diese Versuche, wie HOLLE sagt, nicht gelten, weil die beobachteten Volumänderungen noch gerade auf der Grenze des möglichen Fehlers stehen. Auch kommt noch die Möglichkeit in betracht, daß trotz der langen vorausgehenden Verdunklung die mutmaßliche bindende Kraft des Blattes für Kohlensäure noch nicht erschöpft war. Eben wegen dieser Möglichkeit wurde auch davon abgesehen, die Sache durch eine größere Anzahl von Versuchen sicher stellen zu wollen. Da aber ein ähnliches Verhalten für die Atmung keimender ölhaltiger Samen nachgewiesen ist, dürfen wir um so eher annehmen, daß es auch hier stattfindet.“

Was folgt nun daraus für die Assimilation von *Strelitzia*? Da hierbei das Volum konstant bleibt, so muß das Assimilationsprodukt ein höher reduzierter Körper sein. HOLLE zieht freilich aus seinen Versuchen den umgekehrten Schluß, d. h. er glaubt auch in diesem Falle Kohlehydrate als Assimilationsprodukte nachgewiesen zu haben. Zur Erklärung dieser verschiedenen Deutung exakter Resultate muß daher auf die HOLLE'sche Arbeit etwas näher eingegangen werden.

Während in den Chlorophyllkörpern der meisten Pflanzen Stärke als erstes sichtbares Assimilationsprodukt auftritt, läßt sich in den Chlorophyllkörpern anderer Pflanzen weder diese noch ein anderes Kohlehydrat nachweisen, vielmehr tritt in ihnen ein Fett auf. Am ausführlichsten untersucht sind in dieser Beziehung gewisse *Strelitzia*- und *Musa*-Arten, und eine Alge, *Vaucheria sessilis* (BORODIN, Bot. Ztg. 1878. 543). Diese und andere ähnliche Fälle bildeten unbequeme Ausnahmen von der sonst allgemeinen Regel, und man hat sich daher bemüht, sie zu beseitigen.

Die hierdurch aufgeworfene Frage, steht das in den Chlorophyllkörpern dieser Pflanzen auftretende Fett oder Öl wirklich im unmittelbaren Zusammenhange mit der Assimilation? kann zunächst nach derselben Methode in Angriff genommen werden, nach welcher die Stärke als Assimilationsprodukt erwiesen worden ist. Die Stärke bildet sich im Lichte, vorzugsweise von bestimmter Brechbarkeit, bei Anwesenheit von Kohlensäure, sie verschwindet beim Aufhören der Assimilation und wird den wachsenden und atmenden Organen zugeführt, sie erscheint dagegen im Chlorophyllkörper wieder, sobald die Beleuchtungsverhältnisse günstig werden, Anwesenheit von Kohlensäure vorausgesetzt. Zeigt nun das Fett oder Öl, wo es im Chlorophyllkörner als scheinbar einziges Assimilationsprodukt auftritt, ein ähnliches Verhalten? In einigen Fällen ganz sicher. Die Ölbildung in den Chlorophyllkörnern von *Vaucheria sessilis* wird nach BORODIN von denselben Strahlen, nämlich den gelben, vorzugsweise befördert, wie sonst die Stärkebildung, nur erfordert es allerdings einer längeren Beleuchtung, um unzweifelhaft die Ölbildung festzustellen, was zum Teil durch die im Vergleiche mit Stärke schwierigere Nachweisung des Öles erklärlich ist. Wird dagegen ein mit Öl vollgestopfter Faden aus dem weißen oder gelben Lichte in blaues oder in Dunkelheit versetzt, so wird das Öl allmählich wieder aufgelöst. Auch diese Auflösung geht viel langsamer vor sich, viel langsamer, als die entsprechende Entstärkung, ist aber mit deutlichem Längenwachstume des Fadens verbunden. Weniger unzweifelhaft liegen dagegen die Verhältnisse bei *Strelitzia*. Das Resultat von Verdunkelungsversuchen beschreibt HOLLE folgendermaßen:

„Nach 24 stündiger Verdunkelung eines an der Pflanze befindlichen kräftigen Blattes war keinerlei Veränderung wahrnehmbar. Auf Wasserezusatz treten sowohl in als neben den Chlorophyllkörnern zahlreiche Öltropfen auf. Die Verdunkelung wurde dann noch vier Tage fortgesetzt. Die Chlorophyllkörner hatten dann eine wenig scharf begrenzte Gestalt angenommen, es war aber noch deutlich wahrnehmbar, daß wirklich noch innerhalb derselben auf Zusatz von Wasser Öltropfen auftreten. Diese Thatsache, welche ein anderes Verhalten des Öles, als es die Stärke unter gleichen Umständen zeigen würde, zu erschließen scheint, konnte nicht als beweisend gegen die Natur des Öles als Assimilationsprodukt angesehen werden, so lange die Gegenprobe fehlte, welche zeigen mußte, ob in einem von Öl völlig freien Blatte infolge von Beleuchtung zuerst im Chlorophyllkörner solches auftreten würde. Ein ölfreies Blatt war aber nicht zu erhalten. Nicht einmal eine Verminderung des Öles war nach fünf tägiger Verdunkelung zu erkennen. Ebenso war dies nach weiteren fünf Tagen der Fall. Hiernach ergab sich die Unmöglichkeit, auf dem eingeschlagenen Wege über die angeregte Frage bei *Strelitzia* Aufschluß zu erhalten.“

Aus diesen Gründen schlug daher HOLLE den eudiometrischen Weg ein, aus dessen Resultate die Bildung eines Kohlehydrates im Assimilationsvorgange hervorzugehen schien. Dieses Kohlehydrat wurde denn auch gefunden. Allerdings konnte HOLLE keine Stärke, sondern nur Glykose nachweisen, aber auch das reichte hin, um die Analogie mit dem gewöhnlichen Assimilationsprozesse anderer Pflanzen zu zeigen, und überdies fand GODLEWSKY (Flora 1877. 215) etwas später als HOLLE sogar die Stärke im Chlorophyll der *Musa*- und *Strelitzia*-Arten. Freilich gehören immerhin besonders günstige Umstände dazu, um die Anhäufung der Kohlehydrate in den Musaceen bis zu einer wahrnehmbaren Menge zu steigern.

Von GODLEWSKY wurde früher nachgewiesen, daß in einer einige Prozente Kohlensäure enthaltenden Luft die Stärkebildung bedeutend schneller vor sich geht, als in gewöhnlicher Luft, und auf grund dieser Beobachtung brachten daher HOLLE sowohl wie GODLEWSKY Blätter von *Strelitzia*, resp. von anderen Musaceen in eine feuchte, etwa 5—10 p. c. Kohlensäure haltende Atmosphäre und insolierten sie hier einige Stunden lang. Auch nach dieser Behandlung konnte HOLLE trotz der sorgfältigsten Prüfung bei *Strelitzia* nicht die geringsten Spuren von Stärke nachweisen, während GODLEWSKY nach gleichem Verfahren sowohl in der Versuchspflanze HOLLE's, *Strelitzia Reginae*, als in verschiedenen *Musa*-Arten reichlich Stärke auftreten sah.

Es gelang sogar GODLEWSKY, in den frisch aus denselben Pflanzen entnommenen, und sofort zur Prüfung verwandten Blattstücken die Stärke in den Mesophyllzellen nachzuweisen. Ganz besonders, wenn die Stückchen aus jungen Blättern stammten und abends nach einem heißen Tage entnommen wurden, enthielten sie in ihren Chlorophyllkörnern reichlich Stärke. Auch HOLLE konnte in Blättern, die von der Sonne in gewöhnlicher atmosphärischer Luft beschienen waren, Zucker in geringer Menge nachweisen.

Die weiteren Schicksale des im Blatte von *Strelitzia* auftretenden Zuckers sind von HOLLE verfolgt worden. Der Zucker häuft sich hiernach in dem Blatte nur in geringer Menge an, und man müßte daraus auf seine rasche Fortführung in den Stamm schließen. Indes widerspricht dem der Umstand, daß sich im Stiele und in der Mittelrippe assimilierender Blätter kein Zucker nachweisen läßt, in welche Organe er doch aus dem Blatte hätte zusammenströmen müssen. Es bleibt somit nur die andere Annahme möglich, daß der Zucker sich in andere Stoffe umsetzt, und somit ist, wie HOLLE sagt, der Gedanke sehr naheliegend, daß das im Blatte reichlich vorhandene Öl daraus entsteht. Dieses Öl wird also nun doch noch gewissermaßen zu einem Assimilationsprodukte, nachdem es durch die Stufe der Glykose hindurchgegangen ist, denn daß diese Bildung von Öl aus dem bei der Assimilation entstehenden Zucker kein nebensächlicher Prozeß ist, sagt HOLLE weiter, sondern wahrscheinlich den größten Teil des Zuckers in Anspruch nimmt, ist aus der großen Menge des Öles zu schließen. Trotzdem die leitenden Gewebe des Blattstieles beständig Öl aus dem Blatte fortführen, scheint sich die Menge desselben doch nicht zu vermindern. Erst wenn das Blatt unthätig und gelb wird, macht sich eine solche Verminderung merklich.

Die Umwandlung von Kohlehydraten in Fette ist ein Reduktionsprozeß, der eigentlich ein Freiwerden von Sauerstoff fordern würde. Da dies aber, wie aus den eudiometrischen Versuchen hervorgeht, nicht stattfindet, so schließt HOLLE auf die gleichzeitige Entstehung sauerstoffreicher Körper neben dem Fette. Wie man jetzt weiß, ist diese Erklärung soweit richtig, daß allerdings die Reduktion von Kohlehydraten zu Fetten durch die Abspaltung einer sauerstoffreichen Verbindung zu stande kommt, aber diese sauerstoffreiche Verbindung ist Kohlensäure. Versuche von GODLEWSKY beweisen auf das bestimmteste, daß die Umwandlung von Stärke oder Kohlehydraten überhaupt in Fette dadurch zu stande kommt, daß ein Teil der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome der Stärkemoleküle, teilweise auf Kosten des Sauerstoffes der Stärke selbst, teilweise auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffes zu Kohlensäure und Wasser oxydiert werden.

Die Beteiligung des molekularen Sauerstoffes an der Kohlensäurebildung bei der Oxydation eines Kohlehydrates muß aber unbedingt zu einer Volumvermehrung führen, wie dies thatsächlich bei den reifenden Früchten der Ölsamen der Fall ist, in denen aus zugeführter Stärke Fette entstehen. Namentlich müßte dies der Fall sein, wenn die Überführung der primär gebildeten Kohlehydrate in Fette

durch Abspaltung von Kohlensäure so massenhaft stattfinden sollte, wie in den Blättern der Musaceen, so massenhaft, daß eben nur unter besonders günstigen Umständen die primären Assimilationsprodukte sich wahrnehmen lassen.

Die Versuche ergaben indes unzweifelhaft eine Konstanz des Gasvolums. Man muß daraus schließen, Kohlehydrate als erste Assimilationsprodukte immer vorausgesetzt, daß diese bei der Atmung wieder vollständig verbrannt werden, an der Fettbildung dürfen sie sich, wenigstens in erheblichem Grade, nicht beteiligen, weil sonst eine Volumvermehrung eintreten müßte, die auch durch die Assimilation nicht zu beseitigen wäre (vergl. 127). Woher aber stammen dann die Ölmengen, die durch die leitenden Gewebe des Blattstieles beständig aus dem Blatte fortgeführt werden?

Einfacher wird die Vorstellung, wenn man die Fette bei *Strelitzia* und anderen Musaceen als primäre Assimilationsprodukte anerkennt. Die Konstanz des Volums während der Assimilation ist dann die Folge einestheils der Reduktion von Kohlensäure und Wasser zu Fetten, andererseits der Verbrennung von Fetten zu Kohlensäure und Wasser im Atmungsprozesse.

Die Kohlehydrate, welche in *Strelitzia* und anderen Musaceen unter günstigen Verhältnissen beobachtet werden, entstehen umgekehrt aus den Fetten als primären Assimilationsprodukten durch Oxydation und werden zum größten Teile im Atmungsprozesse zu Kohlensäure und Wasser weiter verbrannt, zum kleineren Teile zur Ausbildung von Zellmembranen etc. verbraucht.

Gegen diese Deutung, die die Kohlehydrate als Zwischenprodukte des Atmungsprozesses erscheinen läßt, kann man einwenden, daß ihr Auftreten nachgewiesenermaßen von den Bedingungen der Assimilation, reichlicher Gegenwart von Kohlensäure und intensiver Beleuchtung abhängig ist. Die Hypothese PRINGSHEIMS bringt indes auch die Atmung in Zusammenhang mit der Beleuchtung.

PRINGSHEIM bringt lebende Pflanzenzellen, die dabei unter dem Mikroskop beobachtet werden können, in ein Sonnenbild, das er durch Konzentration der direkten Sonnenstrahlen mit Hilfe einer unter dem Tische des Mikroskops angebrachten Linse entwirft. Die zu beobachtenden Objekte befinden sich in einer mikroskopischen Gaskammer, welche gestattet, die Objekte während der Beobachtung mit verschiedenen Gasen zu umgeben. Außerdem wird für Abkühlung des Objektes samt dem Wasser, in welchem es liegt, gesorgt, und endlich sind Vorrichtungen (gefärbte Flüssigkeiten) angebracht, durch welche es möglich ist, die Beobachtungen in gefärbtem Sonnenlichte anzustellen.

Die Beobachtungen, welche mit Hilfe dieser Methode gemacht wurden, zeigen nun, daß das intensivste Licht, welches man anwenden kann (bei Ausschluss schädlicher Erwärmung) auf die Pflanzenzelle völlig wirkungslos ist, sobald dieselbe von sogen. indifferenten Gasen, wie Kohlensäure und Wasserstoff, umgeben ist, daß aber bei Anwesenheit von Sauerstoff sehr bedeutende Zerstörungen in derselben Zelle eintreten. Die photochemische Wirkung ist demnach an das Vorhandensein von Sauerstoff gebunden und erscheint als eine durch das Licht beeinflusste Sauerstoffwirkung auf die Pflanze. Diese allzu starke Oxydation wird durch die Chlorophyllbedeckung der Zelle verhindert, indem diese das Licht absorbiert und dadurch die Atmungsgröße unter die Assimulationsgröße herabsetzt. Das Verhalten des Chlorophyllapparates ist indes nicht ganz diesem Zwecke entsprechend. Bei gewöhnlichen mäßigen Lichtintensitäten stehen die Chlorophyllkörper an den der Lichtquelle zu- und abgewandten Seiten der Zelle, oder der Chlorophyllkörper, wenn er, wie bei einigen Algen, bandförmig ist, wendet der Lichtquelle seine breite Seite zu und strebt somit ein Maximum von Licht aufzufangen. Bei stärkerer Beleuchtung findet aber eine Wanderung der Chlorophyllkörper statt, sie treten an die Seitenwandungen der Zelle und geben den übrigen Zellinhalt der Wirkung der Lichtstrahlen ungehindert preis. Ist der Chlorophyllkörper bandförmig, so macht er um seine Längsachse eine Drehung von 90°, wendet somit der Lichtquelle seine schmale Seite oder seine Kante zu und entzieht dadurch dem Zellinhalte ebenfalls den höheren Schutz vor allzu starker Beleuchtung, den er in seiner vorigen Stellung gewährt hat. Das bleichere Aussehen von Blättern im intensiven Sonnenlichte wird zum größten Teile von dieser Wanderung der Chlorophyllkörper hervorgerufen. Diese Einrichtung paßt nun, wie STAHL (Bot. Ztg. 1880. 297) hervorgehoben hat, der sie in neuerer Zeit eingehend studierte, zu der Auffassung,

die PRINGSHEIM vom Chlorophyll als schützender Decke hat, nur wenig, denn diese schützende Decke wird dem Zellinhalte gerade dann entzogen, wenn sie bei intensivster Beleuchtung am notwendigsten wäre.

Freilich läßt PRINGSHEIM diesen Einwand nicht gelten, aber seine Deutung, nach welcher diese Wanderung der Chlorophyllkörper gerade umgekehrt als Stütze seiner Theorie erscheinen soll, lautet etwas gezwungen. Der Schutz, den der Chlorophyllfarbstoff ausübt, soll nämlich gar nicht dem ungefärbten Protoplasma zu gute kommen. Was geschützt werden soll, ist das funktionierende und assimilierende Protoplasma der Zelle und in erster Linie die Assimilationsprodukte, die im Inneren der Chlorophyllkörper entstehen. In welcher Weise, sagt PRINGSHEIM, können aber die Chlorophyllkörper und das Protoplasma den Farbstoff in seiner schützenden Funktion besser unterstützen, als indem sie dem intensiven Lichte, wenn es anfängt, für die Assimilation schädlich zu werden, aus dem Wege gehen?

Man hat bisher mit gutem Grunde angenommen, daß das Protoplasma, gefärbt oder ungefärbt, atmet, so lange es lebt, und dieser Meinung widerspricht auch PRINGSHEIM durchaus nicht. Im Gegenteile, er schildert die Veränderungen, welche das ungefärbte Protoplasma der Zelle unter dem Einflusse des Lichtes durch die Atmung erleidet, als sehr bedeutend. „Wenn wir uns erinnern“, sagt PRINGSHEIM, „daß diese Wirkung des intensiven Lichtes nur bei Gegenwart von Sauerstoff eintritt, so wird klar, daß unter dem Einflusse des Lichtes Bestandteile des wandständigen Protoplasmas unmittelbar mit dem Sauerstoffe der Luft zusammentreten und mit demselben verbrennen müssen, und daß infolge dieser Verbrennung jene Veränderung oder Verminderung seiner Substanz eintritt, durch welche die Kontraktionsfähigkeit aufgehoben wird“. In einigen Fällen will PRINGSHEIM sogar den Substanzverlust im wandständigen Protoplasma, der durch Verbrennung im Lichte erfolgt, direkt sichtbar machen.

Hieraus folgt, daß die Vertheidigung PRINGSHEIM's gegen die von STAHL erhobenen, aus der Wanderung der Chlorophyllkörper fließenden Einwände eigentlich nicht stichhaltig ist. Geschützt wird hierdurch das lebende und atmende Protoplasma der Chlorophyllkörper, das ohnehin schon im Sinne PRINGSHEIM's durch seinen Farbstoff geschützt ist. Um so mehr preisgegeben wird aber das übrige ungefärbte Protoplasma der Zelle, welches der denkbar lebhaftesten Verbrennung anheimfallen wird.

(Schluß folgt.)

Inhalt: Austen, P. T., Fällung des Zinnoxides aus Natriumstannat 132. — Ballo, M., Kohlen-säurehydrat 129. — Baudrowski, E. Acetylendicarbonsäure 135; Propargylsäure 138. — Beckmann, E., Aluminate und basische Haloidsalze des Bariums 130. — Berthelot, Mangansuperoxyd, Reaktionen der Superoxyde 131. — Conrad, M., und M. Guthzeit, Einwirk. von Chloroform auf Natriummalonsäureester 135. — Dahm, H., Alkoholtabelle 133. — Dieulafoy, Mangan in den dolomitischen Gesteinen 131. — Drechsel, E., Ammonplatinammoniumverbb. 133. — Franchimont, A. P. N., Honig von Sumatra 138. — Friedländer, P., und A. Weinberg, Einige im Pyridinkerne substituierte Chinolinderivate 138. — Gawalowski, A., Aufbewahrung von Eisenvitriol 130. — Gerdes, B., Platinbasen 132. — Gruner, Relative Oxydierbarkeit des Gußeisens, Stahles und Schmiedeeisens 130. — Hagen, E., Physik. Eigensch. des Kaliums und Natriums 129. — Halberstadt, W., Trennung der Vanadinsäure von den Metallen 133. — Janny, A., Acetoxime 137. — Lecoq de Boisbaudran, Abscheid. des Galliums 130. — Löwe, J., Nachw. und Best. der Metalle in Kupfer 133. — Maquenne, Zersetz. der Ameisensäure durch das elektr. Effluviu 134. — Matthews, A. E., u. W. R. Hodgkinson, Acetessigesterdarstellung 135. — Meyer, V., Salzaures Hydroxylamin 137. — Meyer, V., und M. Ceresole, Konstit. der Nitrosokörper 133. — Mulder, F., und H. J. Hamburger, Einw. von Natriumäthylat auf das symmetr. Natriumdibromsuccinat 135. — Niederist, G., Trimethylenglykol und Trimethylenbasen 133. — Pawlowski, Br., Beständigk. des Trimethylcarbinols 134. — Perkin, W. H., Kondensationsprod. des Önanthols 137. — Petraczek, J., Aldoxime 138. — Pfordten, O., Redukt. der Wolframverbb. 133. — Pickering, S. U., Konstit. der Molekularverbb. 130. — Piliütz, W., Silberoxydul 133. — Radziszewski, Br., Glyoxalin 135. — Reboul, E., Einw. von Triäthylamin auf das symmetr. Trichlorhydrin und die dichlorwasserstoffs. Glycide 135. — Romburgh, P. van, Formine des Glycerins 137. — Sachsse, R., Chlorophyllfunktion, Assimilation und Atmung der Pflanzen 138. — Schorlemmer, C., und T. E. Thorpe, Normale Paraffine 133. — Schulze, E., Abscheid. des Asparagins aus Flüssigk. 138. — Traube, M., Verh. von Pt und Pd gegen Kohlenoxyd oder H bei Gegenwart von O und Wasser 133. — Treadwell, F. P., und B. Westenberg, Nitrosoketone 137. — Weidel, H., und M. Russo, Pyridin 133. — Wilde, P. de, Einw. von Phosphortrichlorid und -tribromid auf Phosphorwasserstoffgas 133.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Erscheint wöchentlich, der
Jahrgang mit 6-8 Tafeln,
Sach- und Namen-Register,
nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs
ist 30 Mark. Durch alle
Buchhandlungen und Post-
anstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

✕ Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, Über die *alkalischen Sulfite*. Die schweflige Säure bildet zwei Reihen von Salzen, nämlich die neutralen, $\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{KO}$, und die sauren, $\text{S}_2\text{O}_4 \cdot \text{KO} \cdot \text{HO}$. **MARIGNAC** hat noch ein wasserfreies Sulfid von der Formel $\text{S}_2\text{O}_4 \cdot \text{KO}$ beschrieben. Die thermischen Untersuchungen des Vf. haben gezeigt, daß das letztere Salz einem eigenen Typus angehört und eine neue Salzreihe charakterisiert: die Metasulfite, welche sich ebenso bestimmt von den Sulfiten unterscheiden, wie die Metaphosphate von den normalen Phosphaten.

Die *Lösungswärme* der schwefligen Säure in Wasser wurde bestimmt, indem man in dem kalorimetrischen Gefäße bei Abschlufs von Luft ein bestimmtes Gewicht (600 g) mit schwefliger Säure sättigte und das Gewicht derselben bestimmte, eine Methode, die genauere Resultate giebt, als die maßanalytische:

Gewicht der absorbierten SO_2	Entwickelte Wärme; $\text{SO}_2 = 32 \text{ g}$
7,430 g bei $11,5^\circ$	+4,30 cal
8,555 g bei $12,3^\circ$	+4,04 cal
Mittel	+4,17 cal.

Diese Zahl entspricht S_2O_4 (= 64 g) gelöst in etwa 5 l Wasser. Sie ist erheblich größer, als die von **THOMSEN** bei 18° erhaltene (+3,85 cal).

Die *Verbindungswärme* einer frisch gesättigten Lösung (84 g im Liter) mit dem fünf-fachen Volum Wasser bei $12,9^\circ$ wurde gleich +0,28 cal gefunden.

Die Neutralisationswärme bestimmte Vf., indem er die Säure mit äquivalenten Fraktionen Kali sättigte.

1. *Gasförmige Säure*, frisch gelöst und sogleich durch das Gewicht bestimmt:

S_2O_4 (64 g = 5 l) + 2KO (47,1 g = 2 l) bei $13,4^\circ$	. . . +16,2 × 2 cal
S_2O_4 (64 g = 5 l) + KO (47,1 g = 2 l)	„ . . . +16,5 cal.

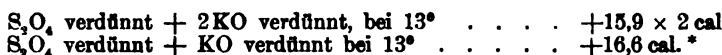
2. Die Säure, am Tage vorher gelöst und durch Titrieren bestimmt (Jod):

S_2O_4 gelöst + 2KO gelöst, bei 13°	. . . +15,8 × 2 cal
S_2O_4 gelöst + KO gelöst, bei 13°	. . . +16,8 cal.

3. Die Säure, seit mehreren Jahren bereitet und ebenfalls titriert:

S_2O_4 gelöst + 2KO gelöst bei 11°	. . . +15,7 × 2 cal
S_2O_4 gelöst + KO gelöst bei 11°	. . . +16,4 cal.

Das allgemeine Mittel würde sein:

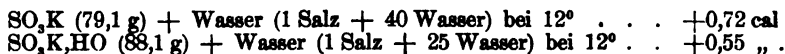


Hieraus berechnet sich die Wirkung des zweiten Äquivalentes Kali auf das eben gebildete Disulfit:



Der Zusatz eines Überschusses von Kali zum neutralen Sulfit entwickelt eine geringe Wärme, nämlich $+0,33 \text{ cal}$ für $\text{KO} + \text{SO}_3\text{K}$ bei 12° . Der Vf. bemerkt, daß die Säure, welche bereits vor mehreren Jahren bereitet war, keine wesentlich anderen Resultate gegeben hat, als die frisch bereitete; gleichwohl übte sie auf das Silbersalz die von STRAS angegebenen Wirkungen, welche wahrscheinlich von geringen Mengen einer Thiosäure herrühren.

Neutrales Kaliumsulfid. Die Darstellung dieses Salzes hat einige Schwierigkeiten bereitet. Der Vf. erhielt es als Hydrat, $\text{SO}_3\text{K}, \text{HO}$, welches sein Wasser unter 120° verliert:



Hieraus berechnet sich:

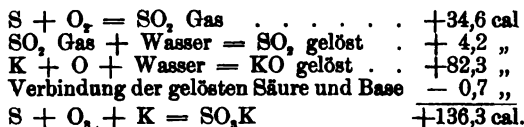


ein Wert, welcher niedriger ist, als die Erstarrungswärme des Wassers. Das Hydrat aus festem Wasser muß demnach unter Wärmeabsorption sich bilden: $(-0,72 + 0,16 = -0,56 \text{ cal})$. Der Vf. hat schon früher auf verschiedene Fälle dieser Art aufmerksam gemacht.

Die Bildungswärme des neutralen Kaliumsulfites aus den Elementen ist leicht zu berechnen, wenn man mit den vorhergehenden Zahlen die Bildungswärme des schwefeligen sauren Gases verbindet, nämlich:



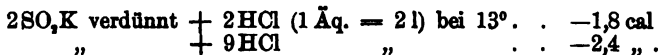
Hiernach hat man:



Ferner erhält man:



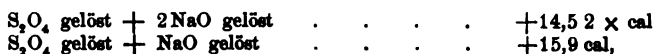
Teilungen. Das neutrale Kaliumsulfid wird durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure partiell zersetzt unter thermischen Erscheinungen, welche je nach den relativen Mengen variieren:



Diese Zahlen bezeugen die Teilung der Base unter den beiden Säuren unter Bildung von Chlorid und Disulfit:



* THOMSEN giebt an bei 18° :

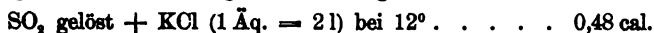


woraus folgt:



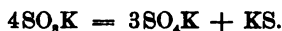
Diese Zahlen erscheinen dem Vf. zu niedrig; wahrscheinlich infolge eines Fehlers beim Titrieren, da das Titrieren in diesem Falle jedenfalls weniger zuverlässig ist, als die Gewichtsbestimmung.

Mit 2HCl oder mehr würde die vollständige Verdrängung $-4,0\text{ cal}$ verlangen; die mit einem Überschuß von Salzsäure beobachtete Teilung überschreitet die Bildung des Disulfites, ohne Zweifel wegen der partiellen Dissociation dieses sauren Salzes durch Wasser. Umgekehrt zersetzt die gelöste schweflige Säure das Kaliumchlorid partiell:



Die genaue Berechnung dieser Teilungen läßt sich indes nicht ausführen wegen der raschen Änderung der Konstitution, welche das Disulfit innerhalb dieser Lösungen erleidet. Mit einer geringen Menge Salzsäure, wie z. B. $\frac{1}{2}$, HCl in Gegenwart von $2\text{SO}_2\text{K}$ findet sogar eine geringe Wärmeentwicklung ($0,6\text{ cal}$) statt, welche die sofortige Bildung des Metasulfites anzudeuten scheint.

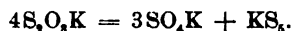
Pyrogene Zersetzung. Man nimmt an, daß das neutrale Kaliumsulfite sich in Sulfat und Sulfid zersetzt:



Der Vf. hat diese Zersetzung genauer studiert und gefunden, daß dieselbe einen der charakteristischsten Unterschiede zwischen den normalen Sulfiten und den Metasulfiten bildet. Die obige Gleichung wird durch die genaue Bestimmung der Zersetzungsprodukte, wenn man das trockne Salz in einer Stickstoffatmosphäre auf Rotglut erhitzt, ganz bestimmt verifiziert. Bei mehreren Bestimmungen mit Jod, welche unter Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln ausgeführt wurden, brauchte man z. B. $31,5$, $32,5$ und $30,8\text{ ccm}$; da das primitive Salz 126 ccm braucht, so würde ein Viertel davon $31,5\text{ ccm}$ entsprechen. Es entwickelt sich hierbei keine schweflige Säure, was nach den Angaben von MUSPRATT der Fall sein soll, wozu aber eine völlig unerklärliche Abscheidung von freiem Kali erforderlich sein würde. Die Zersetzung des Sulfites tritt bei 450° noch nicht ein, das Salz bleibt bis zur Dunkelrotglühhitze unverändert und selbst bei dieser Temperatur braucht es immer noch eine gewisse Zeit, um sich vollständig zu zersetzen. (C. r. **96**. 142—46. [15.] Januar.)

Berthelot, Über die *alkalischen Hyposulfite*. Bei einer Diskussion, welche vor einigen Jahren über die Zersetzungsprodukte des Schießpulvers geführt wurde, hat der Vf. gezeigt, daß darin Kaliumhyposulfite, wie es nach früheren Analysen der Fall sein soll, nicht vorhanden ist. Es bildet sich erst im Verlaufe der analytischen Manipulationen. Dies wurde dadurch bewiesen, daß das Hyposulfite über 500° vollständig zerstört wird und diese Temperatur liegt jedenfalls weit unterhalb der Explosionstemperatur des Pulvers. Seitdem hat der Vf. seine Angaben aber noch weiter durch Einwirkung von Zinkoxyd bestätigt. Wirkt Zinkoxyd auf ein Kaliumpolysulfite, so erhält man neben Schwefelzink: Hyposulfite, Sulfat und Hyposulfat; die relativen Mengen des in den drei letzten Körpern enthaltenen Schwefels sind 11 , 18 und 8 . Die Gegenwart des Hyposulfates im besonderen war bisher den Beobachtern völlig entgangen; dasselbe entsteht sogar, wenn man das Polysulfite durch Zinkacetat zersetzt.

Nachdem diese Erfahrungen gemacht waren, hielt es der Vf. für nützlich, die Zersetzungstemperaturen der alkalischen Hyposulfite zu bestimmen. Die Versuche wurden mit Salzen ausgeführt, die progressiv getrocknet waren; zuerst im Vakuum, dann bei 150° , wobei sie keine Veränderung erleiden. Wenn man sie dagegen rasch auf 200° erhitzt, so erleiden sie beginnende Zersetzung unter dem Einflusse des aus den Hydraten sich entwickelnden Wasserdampfes. Erhitzt man sie höher, so muß man in einer Atmosphäre von reinem und trockenem Stoffsstoffe arbeiten, da die geringste Spur von Sauerstoff eine Oxydation unter Sublimation von Schwefel veranlaßt. Die Zersetzung der Hyposulfite wird durch Titrieren mit Jod bestimmt nach der Gleichung:



	Titer in Jod		Titer in Jod
$\text{S}_2\text{O}_3\text{K}$ berechnet	323 Tle.	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$	632 Tle.
„ im Vakuum getrocknet	323 „	getrocknet bei 150°	632 „
Auf 255° erhitzt	325 „	„ „ „ 200°	634 „
„ 310° zehn Min. lang erhitzt	320 „	„ „ „ 255°	634 „
„ 310° eine Stunde lang erhitzt	323 „	getr. bei 331° zehn Minut.	633 „
„ 430° kurze Zeit erhitzt	320 „	„ „ 331° eine Stunde	633 „
„ 470°	160 „	„ „ 358° „	632 „
„ 490°	161 „	„ „ 400° „	569 „
		„ „ 470° „	375 „
		„ „ 490° „	381 „

Es folgt aus diesen Bestimmungen, daß die Hyposulfite des Kaliums und Natriums bis 400° ohne Zersetzung erhitzt werden können; das Natriumsalz verändert sich bei dieser Temperatur, das Kaliumsalz widersteht sogar noch länger, etwa bis 430°, wenigstens, wenn man die Erhitzung nicht zu lange fortsetzt, anderenfalls tritt Zersetzung ein. Bei 470° ist die Zersetzung vollständig. Sie erfolgt für das Kalisalz genau nach der Theorie; beim Natriumsalze tritt eine partielle Sublimation von Schwefel ein und der gefundene Titer ist um etwa 8 p. c. zu hoch.

Der Vf. hat die Lösungswärme der beiden wasserfreien Hyposulfite gemessen:

S_2O_5K im Vakuum getrocknet (1 + 90 Tle. Wasser) bei 10°	...	-2,49 cal
S_2O_5Na bei 200° getrocknet (1 + 50 Tle. Wasser) bei 13,5°	...	+0,86 „
„ „ 150° „ „ „ 7,5°	...	+0,62 „
„ „ 358° „ „ „ 7,5°	...	+0,74 „.

Nach dem Erhitzen auf 470° war die Lösungswärme des ersten Salzes nahezu gleich der Summe des Sulfates und des Polysulfites: infolge eines zufälligen Zusammentreffens differiert die beobachtete Zahl (-2,26 cal) kaum von der durch das erste Salz gelieferten. (C. r. 96. 146-47. [15.*] Januar.)

A. Bartoli und G. Papisogli, *Elektrizitätsentwicklung durch Oxydation der Kohle in der Kälte*. Bei elektrolytischen Untersuchungen, in denen als positive Elektrode verschiedene Sorten von Kohlen verwendet werden, hatten die Vff. beobachtet, daß die Elektroden mehr oder weniger stark konsumiert werden und eine Reihe organischer Verbindungen in den Elektrolyten bilden (82. 161. 470. 750). Da bei diesen Verbindungen stets eine Quantität Wärme entwickelt wurde, kamen die genannten Forscher auf den Gedanken, zu untersuchen, ob in denselben Elektrolyten die verschiedenen Kohlesorten, wenn sie mit Platin oder Gold combinirt werden, eine elektromotorische Kraft zeigen würden.

Die Versuche lehrten nun in der That, daß in Lösungen von Natron oder Kali vom spez. Gewichte 1,10, Gaskohle sowohl wie Holzkohle sich wie ein negatives Element verhalten gegen chemisch reines Gold oder Platin. Die elektromotorische Kraft, die sich von Kohle zu Kohle ändert, wurde 24 Stunden nach dem Eintauchen der Elektroden = 0,06 bis 0,10 Daniell gefunden. Mit gesättigten Lösungen der Carbonate von Kali und Natron gaben die Elektroden eine elektromotorische Kraft von 0,1-0,17 Daniell.

Gereinigte Graphit aus Ceylon gab mit Gold und Platin gleichfalls eine elektromotorische Kraft von gleichem Sinne, aber eine etwas kleinere als die anderen Kohlen.

Eine bedeutend stärkere elektromotorische Kraft zeigten die Kohleelektroden gegen Gold und Platin, wenn sie in unterchlorigsaure Alkalien eingetaucht wurden. Einige Tage nach dem Eintauchen ergab die Messung einen Wert von 0,4 bis fast 0,5 Daniell.

Mit vielen anderen oxydierenden Flüssigkeiten wurden noch Versuche angestellt. deren Resultate später mitgeteilt werden sollen. Ferner wurde das positive Element der hier benutzten Kombination durch eine poröse Scheidewand von der Flüssigkeit getrennt, welche die Kohle oxydieren sollte; in dieser Weise wurden ziemlich konstante Elektromotoren erhalten, welche Monate hindurch eine kleine elektrische Klingel in Thätigkeit erhalten konnten.

Durch diese Versuche ist sonach bewiesen, daß die Oxydation der Kohle in der Kälte eine elektromotorische Kraft erzeugt, während die Produkte der Oxydation organische Verbindungen sind. Ein weiteres Verfolgen dieser Thatsachen nach verschiedenen Richtungen hin verspricht manche neue Ergebnisse. (Il nuovo Cimento [3.] 12. 141; Naturf. 16. 47. 3. Febr.)

4. Organische Chemie.

Adolf Baeyer und Viggo Drewsen, *Darstellung von Indigblau aus o-Nitrobenzaldehyd*. 1. o-Nitrobenzaldehyd und Aceton. o-Nitro- β -Phenylmilchsäuremethylketon. o-Nitrocinnamylmethylketon. Darstellung von Indigblau aus o-Nitrobenzaldehyd und Aceton. 2. Nitrobenzaldehyd und Aldehyd. 3. o-Nitrobenzaldehyd und Brenztraubensäure. o-Nitrocinnamylameisensäure. Darstellung von Indigo aus Nitrocinnamylameisensäure. (Ber. Chem. Ges. 15. 2856-64. 11. [2. Dez.] 1882. München.)

B. Meldola, *Konstitution einiger Bromderivate des Naphtalins*. (Journ. Chem. Soc. 43. 1-9; C.-Bl. 1883. 61.)

Raphael Meldola, *Vorläufige Notiz über die Einwirkung von Dibromnaphtol auf Amine*. Dibromnaphtol (Schmelzp. 111°), erhalten durch Bromieren von α -Naphtol wirkt als ein gutes Oxydationsmittel, wenn es mit gewissen Aminen erhitzt wird. So giebt es beim Zusammenschmelzen mit Diphenylamin Diphenylaminblau in großer Menge und

mit dem Kondensationsprodukte von Benzaldehyd und Diphenylamin (Diphenyldiamido-triphenylmethan) wird es augenblicklich in Diphenylamingrün (Viridin) umgewandelt. Löst man Dibrom- α -Naphthol in Anilin und erhitzt die Lösung auf 140° etwa 30 Minuten lang, so bildet sich ein schöner orangeroter Farbstoff und beim Verdünnen mit Alkohol eine basische, in langen orangeroten Nadeln krystallisierende Substanz. Ähnliche Basen werden aus p-Toluidin und β -Naphthylamin erhalten. Diese Basen lösen sich in verdünnten Säuren mit schöner karminroter Farbe und bilden gut charakterisierte Salze; die Doppelsalze mit PtCl_4 , ZnCl_2 etc. sind bronzefarbene krystallinische Produkte. Die Versuche wurden auch auf Dibromnaphthol und die Haloidderivate des Phenols ausgedehnt. Ersteres giebt mit α -Naphthylamin und mit Cumidin Farbstoffe, welche in Alkohol mit magenta-roter Farbe löslich sind; mit Resorcin eine rotbraune Verbindung. Monobrom- β -Naphthol bildet, mit α -Naphthylamin erhitzt, einen schönen roten, Tetrabrom- β -Naphthol einen blauen, β -Naphthylamin einen dunkelvioletten Farbstoff. Endlich wird das Diphenylamin durch Tribromphenol in das wohlbekannte Blau, α -Naphthylamin eben dadurch zu einem roten und β -Naphthylamin zu einem violetten Farbstoffe oxydiert. Die basischen Substanzen, welche durch Einwirkung von Dibrom- α -Naphthol auf Anilin, p-Toluidin, β -Naphthylamin und andere primäre aromatische Monamine entstehen, werden von dem Vf. untersucht, und er hofft, in kurzem darüber eine ausführliche Mitteilung machen zu können. Sie scheinen durch Vertretung der beiden Bromatome durch Amidogruppen zu entstehen. (Chem. N. 47. 27. 19. [11.] Jan. Atlas Works, Hackney Wick, E.)

P. Boessneck, α -Naphthoyleyanid und Derivate desselben.

α -Naphthoyleyanid, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CO}_2\text{CN}$,

α -Naphthylglyoxylsäureamid (α -Naphthylformamid), $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CO}_2\text{CO}_2\text{NH}_2$,

α -Naphthylglyoxylsäure (α -Naphthylameisensäure), $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CO}_2\text{COOH}$.

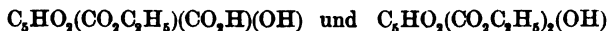
(Ber. Chem. Ges. 15. 3064—66. 8. Jan. [11. Dez. 1882.] Berlin.)

F. R. Japp und **F. W. Stratfield**, Über ein Kondensationsprodukt des Phenanthrenchins mit Acetessigäther. (Journ. Chem. Soc. 43. 27—34 u. folg.; C.-Bl. 1883. 61.)

Ernst Mennel, Die Mekonsäure und einige Derivate derselben. **LIEBIG** zählt die Mekonsäure zu den dreibasischen Säuren, weil er drei Reihen von Salzen mit einem, zwei und drei Atomen Metall dargestellt. Diese letzteren Salze fasste er als neutrale Verbindungen auf und schrieb infolge dessen der Säure Tribasizität zu. Entsprechend den beiden Arten von sauren Salzen wurden auch die Mono- und Diäthermekonsäure erhalten, vergeblich aber bemühten sich **How** (Ann. Chem. Pharm. 83. 350) u. a. einen Triäthyläther zu gewinnen. Auch durch sehr lange andauernde Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure auf Mekonsäure und Alkohol bildet sich nur der Diäthyläther. Diese auffallende Thatsache führte zu der Vermutung, dass die Mekonsäure nur zweibasisch sei, und dass das dritte durch Metall vertretbare Wasserstoffatom nicht einem Carboxyl angehöre. Welche Auffassung die richtige ist, hoffte Vf. durch Untersuchungen der Äther der Mekonsäure zu entscheiden. Es wurden daher Versuche in dieser Richtung angestellt, wonach die schon früher gemachte Annahme, dass die Mekonsäure eine zweibasische Oxysäure sei, sich bestätigt.

Bei der bekannten Eigenschaft der Mekonsäure, sehr leicht Kohlensäure abzugeben, konnte es nicht ausbleiben, dass bei vorliegenden Untersuchungen auch Abkömmlinge der um die Bestandteile eines Moleküls Kohlensäure ärmeren Comensäure erhalten wurden.

Zur Reindarstellung der Säure verfuhr Vf. nach der von **How** gegebenen Vorschrift. Er stellte daraus die Mono- und Diäthyläthermekonsäure:



dar, welche er durch Behandeln der Mekonsäure mit Alkohol und Salzsäure erhielt. Mehr als zwei Moleküle Äthyl treten bei dieser Behandlung nicht in die Verbindung ein, dagegen erhielt er durch Einwirkung von Jodäthyl auf das sehr beständige Silbersalz der Mekonsäure den Triäthylmekonsäureäther, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$. Dieser wird, in heißem Weinsteige gelöst, durch Eisenchlorid nicht mehr rot gefärbt, enthält also kein Hydroxyl mehr. Dieses Verhalten, sowie seine Bildungsweise, stellen es außer Zweifel, dass die Mekonsäure eine zweibasische Säure ist und dass ihre Zusammensetzung durch die Formel $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})(\text{OH})$ ausgedrückt wird. Ist diese Annahme richtig, dann wird sich das eine Radikal Äthyl, welches in das Hydroxyl eingeführt ist, verschieden von den beiden anderen verhalten. Dass dieses wirklich der Fall ist, geht aus der Bildung der dem Monoäthyläther der Mekonsäure isomeren Äthylmekonsäure:



und deren Abkömmling, der Äthylcomensäure:

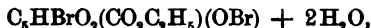


hervor.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Monoäthylmeconsäure erhielt der Vf. die Monomeconaminsäure: $C_6H_9O_4(CONH_2)(CO_2H)(OH)$, deren Ammoniaksalz die Formel:



[nicht wie How angiebt: $9NH_4O.C_8H_8.N_2O_{10} + 3HO$]. Der Vf. beschreibt ferner die Bromoxylbromcomensäure, $C_6HBrO_4(CO_2H)(OBr) + 3H_2O$, welche durch Einwirkung von Brom auf in Eiswasser gekühlte Meconsäure entstand. Es wurde also auf diese Weise die Abspaltung von einem CO_2 -Molekül vermieden. Hieraus stellte er den Bromoxylbromcomensäureäther:



dar. (Journ. prakt. Chem. 26. 449—73. Ende Dez. Leipzig, KOLBE's Labor.)

J. Herzig, Über *Guajakonsäure und Guajakharzsäure*. Die folgenden Versuche beweisen die Anwesenheit des Guajakolrestes in der Guajakonsäure. Behandelt man die Guajakonsäure nach der Methode von GRUBER (Ber. Chem. Ges. 1879. 514) und BARTH (Monatsh. 1. 869) in ätherischer Lösung mit salpetriger Säure, so bleibt nach dem Ausschütteln mit eiskaltem Wasser im Äther ein Körper zurück, der nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol der Pikrinsäure sehr ähnlich sieht, den konstanten Schmelzpunkt $122—123^\circ$ besitzt, aber keinen bitteren Geschmack zeigt. Diese Substanz ist keine Pikrinsäure, vielmehr stimmen die analytisch gefundenen Daten am besten auf die Formel eines Dinitroguajakols. Da die Ausbeute sehr viel zu wünschen übrig liefs und Vf. andererseits im Besitze einer größeren Menge Guajakols war, so hat er zum Vergleiche das Nitroprodukt aus dem Guajakol dargestellt und studiert. Über diesen Körper wird Vf. in einer folgenden Abhandlung berichten, und will er hier nur erwähnen, dafs das aus Guajakol direkt erhaltene Produkt sich als identisch erwies mit dem aus der Guajakonsäure.

Carboxyartartronsäure konnte trotz aller Vorsicht nicht nachgewiesen werden.. Die ausser dem Nitroprodukte entstehenden, in die wässrige Flüssigkeit übergehenden Substanzen wurden nicht näher studiert, weil das Studium der Reaktion der salpetrigen Säure auf Brenzcatechin und Guajakol in dieser Richtung vorangehen mufste.

Die neben Chlormethyl und Brenzcatechin auftretenden festen Produkte konnten nicht genau charakterisiert werden, weil sie einerseits amorph zurückbleiben und andererseits nur wenige Röhren den Druck der bei 0° gesättigten Salzsäure bei der angewandten Temperatur von 180° aushielten. Es hat sich aber gezeigt, dafs die Reaktion schon bei niedrigerer Temperatur ($130—140^\circ$) während 8—9 Stunden vor sich geht und dafs man die bei 0° gesättigte Salzsäure bequem durch ein solches Gemisch von Eisessig und gewöhnlicher konzentrierter Salzsäure ersetzen kann, die noch die Guajakonsäure in Lösung zu erhalten im stande ist. Die Reaktion geht in dieser Weise viel reiner und glatter vor sich, und Vf. hofft, die ganze Zersetzung genau verfolgen zu können.

Bei der Guajakharzsäure konnte er auf dem oben angedeuteten Wege die Bildung von Chlormethyl und Brenzcatechin ebenfalls konstatieren, ausserdem aber einen Körper nachweisen, der in vielem heifsen Wasser löslich, beim Erkalten aus demselben in sehr hübschen Nadeln krystallisiert, die bei $183—185^\circ$ schmelzen und unter gewöhnlichem Drucke nicht sublimierbar sind. Letzterer Umstand, sowie die momentane Bräunung bei Zusatz von Kalilauge unterscheiden denselben vom Pyroguajacin, dessen Schmelzpunkt (180.5°) in der Nähe liegt. Übrigens konnte die blaue Färbung mit Schwefelsäure, wie sie das neben Guajakol bei der Destillation der Guajakharzsäure entstehende Pyroguajacin zeigt, mit diesem Zersetzungsprodukte der Guajakharzsäure nicht erhalten werden.

Das Guajakol mittels der Reaktion der salpetrigen Säure in der Guajakharzsäure nachzuweisen, gelang nicht, vielmehr scheint sich ein Nitroderivat der Guajakharzsäure selbst zu bilden.

Die leichte Zersetzbarkeit des Guajakolrestes in diesen beiden Fällen durch mäßig konzentrierte Salzsäure ist einigermaßen auffallend, aber Vf. hat sich durch einen speziellen Versuch überzeugt, dafs auch das Guajakol unter denselben Verhältnissen sich leicht unter Bildung von Chlormethyl und Brenzcatechin zersetzen läfst.

Versuche, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid Acetylprodukte darzustellen, ergaben sowohl bei der Guajakharzsäure als auch bei der Guajakonsäure positive Resultate und wird sich auf diesem Wege die durch die Zersetzbarkeit mit Salzsäure wahrscheinlich gemachte Verknüpfung der beiden konstituierenden Bestandteile der Säuren durch Sauerstoff konstatieren lassen. (Monatsh. für Chem. 3. 822—24. Dez. [9.* Novbr.] 1882. Wien.)

J. Herzig, Über die *Einwirkung von salpetriger Säure auf Guajakol*. Der Umstand, dafs bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Guajakonsäure ein Körper von der Zusammensetzung eines Dinitroguajakols entsteht, sowie die Aussicht, mit Hilfe dieser

Reaktion auch bei den anderen Bestandteilen des Guajakharzes den Guajakolrest nachweisen zu können, legten es dem Vf. nahe, das Guajakol selbst der Einwirkung der salpetrigen Säure zu unterwerfen. Außerdem konnte man hoffen, bei dieser Gelegenheit möglicherweise, wenn man die Vorschriften von GRUBER und BARTH genau einhält, zu einer Methylcarboxytronsäure zu gelangen. Die Bildung dieser Säure wäre aber vielleicht deshalb interessant, weil dieselbe höchst wahrscheinlich sich viel stabiler und weniger zersetzlich erweisen würde, als die Carboxytronsäure selbst. Es wurde dabei genau so verfahren, wie es seiner Zeit GRUBER und BARTH beschrieben haben. Das Produkt der Reaktion besitzt die Formel des Dinitroguajakols, $C_9H_7(OCH_3)(NO_2)_2(OH)$. Es wurde daraus durch Zinn und Salzsäure das salzsaure Diamidogujakol gewonnen, doch konnte die freie Base aus letzterem nicht isoliert werden. Ausser dem Dinitroguajakol wurde durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Guajakol noch das krystallinische gelbliche Natronsalz einer Säure gebildet, welche sich bei der Analyse als die gewöhnliche Carboxytronsäure, die aus Protocatechusäure und Brenzcatechin entsteht, erwies. (Monatsh. f. Chem. 3. 825–34. Dez. [9.* Nov.] Wien.)

Die neueren Arbeiten über Chlorophyllfunktion, Assimilation und Atmung der Pflanzen,

dargestellt

von

Dr. ROBERT SACHSSE.

(Schluß.)

Die Substanzverluste, welches dieses dadurch erleidet, müssen aber doch wieder aus den assimilierten Stoffen gedeckt werden, und wenn letztere daher auch durch die Wanderung der Chlorophyllkörper dem Schicksale entgehen, sofort an dem Ort ihrer Entstehung der Oxydation wieder zu verfallen, so verbrennen sie dafür an anderen Punkten der Zelle um so lebhafter, wodurch nichts gebessert ist.

Es ist bis jetzt die Steigerung der Atmung durch den Einfluß der Beleuchtung als bewiesen vorausgesetzt worden. Die Beobachtungen PRINGSHEIM's wurden an Pflanzenzellen gemacht, die sich im Brennpunkte einer Linse, also unter Bedingungen befanden, die so unnatürlich waren, daß sie vielleicht gar keinen Schluß auf das Verhalten derselben Pflanzen unter normalen Verhältnissen gestatten.

„Die Wirkungen des intensiven Sonnenlichtes auf Pflanzenzellen“, sagt ein neuerer, sehr scharfer Kritiker PRINGSHEIM's (HANSEN, Geschichte der Assimilation und Chlorophyllfunktion, Leipzig 1882. 83) „hat allerdings, soviel mir bekannt, bisher niemand beobachtet, wohl aus demselben Grunde, weshalb noch niemand neugierig war, zu erfahren, wie sich wohl eine Pflanze in einem Platinschmelzofen befinden würde“. Das mag sein, indes ist die Frage einmal angeregt und kann durch Witzworte allein nicht abgewiesen werden.

Über die Beeinflussung der Atmung durch Beleuchtung sind von verschiedenen Seiten Untersuchungen ausgeführt worden. CAHOUES fand (Compt. rend. 58. 495. 653.), daß völlig reife Äpfel, Orangen und Citronen in Berührung mit reinem Sauerstoff, mit einer Mischung von Sauerstoff mit atmosphärischer Luft, oder mit letzterer allein Sauerstoff aufnahmen und ein nahezu gleiches Volum Kohlensäure ausgaben. Im diffusen Lichte war die Kohlensäureausgabe beträchtlicher als im Dunklen. Auch bei Blüten ist gewöhnlich nach demselben Forscher (a. a. O. 1206) die im Lichte ausgehauchte Kohlensäuremenge etwas größer, als bei völliger Dunkelheit. Dagegen ist nach MAYER und WOLKOFF der Einfluß des Lichtes auf die Atmung von Keimpflanzen und von einzelnen Teilen derselben ein äußerst geringfügiger. Auch nach DETMER (Bot. Zeitg. 1882. 493), welcher eine Reihe chlorophyllfreier Pflanzentheile (Fruchtkörper von *Cantharellus*, Stengel von *Monotropas*, Blüten von *Syringa* etc.) prüfte, übt das Licht auf die Kohlensäureproduktion derselben keinen merklichen Einfluß aus. Nur die Blüten von *Salvia*

pratensis geben ganz allgemein unter sonst durchaus gleichen Umständen im Lichte etwas mehr Kohlensäure aus, als im Dunklen.

Diese Untersuchungen haben somit zu widersprechenden Resultaten geführt, indes darf man wohl schliessen, daß der Einfluß des Lichtes auf die Atmung, wenn er überhaupt besteht, doch bei weitem nicht so groß ist, wie ihn PRINGSHEIM annimmt, so groß, daß eine eigene Schutzvorrichtung gegen zu starke Bestrahlung zur Verhinderung übermäßiger Atmung sich als notwendig erweisen ließe. Vielleicht handelt es sich aber gar nicht um die Atmung. PRINGSHEIM glaubt ja nur nachgewiesen zu haben, daß unter dem gleichzeitigen Einflusse von Licht und Sauerstoff gewisse Zerstörungen im Zellinhalte eintreten, die nach Lage der Sache einfach als Oxydationsvorgänge gedeutet werden können, die mit der normalen Atmung nicht oder nur in mittelbarem Zusammenhange stehen. Ist es also denkbar, daß durch den Einfluß des Lichtes die mit Oxydation verknüpfte Stoffmetamorphose in der Pflanze, z. B. Umwandlung von Fetten in Kohlehydrate begünstigt wird.

Diese Annahme hat nichts befremdendes, sie hat sogar eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich, wenn man daran denkt, wie leicht gewisse Stoffe des Pflanzenkörpers unter dem gleichzeitigen Einflusse von Licht und Sauerstoff der Oxydation unterliegen. Man kann sogar die begründete Vermutung hegen, daß die Chlorophyllkörper die hauptsächlichsten Sitze dieser durch Oxydation erfolgenden Stoffmetamorphose sind, daß sie, wie PRINGSHEIM sich allerdings nicht ganz richtig ausdrückt, zugleich Organe für Assimilation und für Atmung sind. „Wenn auch“, fügt PRINGSHEIM erklärend hinzu, „die grünen Organe im Lichte Sauerstoff abgeben, so darf man doch den Umstand nicht außer Acht lassen, daß die Chlorophyllkörper vermöge ihrer Struktur und chemischen Beschaffenheit den Sauerstoff notwendig in hohem Grade binden und zugleich auf das entstehende Oxydationsprodukt übertragen müssen.“

Vergegenwärtige man sich die Lage eines Chlorophyllkornes während der Assimilation. Dasselbe ist erfüllt mit fein verteilten Produkten der Assimilation, daneben Sauerstoff, ob derselbe ozonisiert ist, darüber lauten die Angaben verschieden, ebenfalls in höchst fein verteiltem Zustande. Diese Sauerstoffentwicklung steigt bis zu einer gewissen Grenze mit der Intensität des Lichtes und mit der Menge der verfügbaren Kohlensäure, kurz, es herrschen Verhältnisse, die für Oxydation die denkbar günstigsten sind. In jedem Chlorophyllkorne sind somit während der Assimilation die günstigsten Verhältnisse für Oxydation und, wie selbstverständlich, auch für Reduktion vorhanden, daß diese widerstreitenden Interessen sich gar nicht ausgleichen, daß lediglich die reduzierenden Kräfte die Oberhand behalten sollten, ist kaum anzunehmen. Das Produkt wird schließlich die Resultante beider Prozesse sein, ein Körper nicht mehr so hoch reduziert, wie er ursprünglich aus dem Reduktionsprozesse hervorging, aber auch nicht wieder zu Kohlensäure und Wasser oxydiert. Das letztere wird nach PRINGSHEIM's Auffassung durch den Chlorophyllfarbstoff verhütet, indem er durch Beschattung den der Oxydation günstigen Einfluß des Lichtes mäßigt, und in demselben Sinne wirken die Chlorophyllkörper, indem sie allzu starker Bestrahlung durch ihre Wanderung aus dem Wege gehen. Die Atmung des gesamten Protoplasmas hat mit dieser Wanderung nichts zu thun, sie wird durch Schwankungen in der Beleuchtung wenigstens unter natürlichen Bedingungen nicht oder nicht deutlich beeinflusst. Was durch diese Wanderung geschützt werden soll, sind diejenigen Organe der Zelle, welche vermöge der in ihnen stattfindenden Sauerstoffentwicklung der Gefahr der Wiederoxydation der in ihnen erzeugten Produkte in ganz besonderer Weise ausgesetzt sind. Es ist einleuchtend, daß durch diese Fassung auch die oben von STAHL gegen die Annahme PRINGSHEIM's gemachten Einwände hinfällig werden.

Nach diesen Erörterungen muß wieder zu den in *Strelitzia* und anderen Musaceen auftretenden Kohlehydraten zurückgegangen werden. Da diese als primäre Assimilationsprodukte, wie gezeigt worden ist, nicht gelten können, so müssen sie durch Oxydation aus den wirklichen primären Produkten, den Fetten, entstanden sein. Da ferner ihr Auftreten nur, wie HOLLE nachgewiesen hat, unter den Bedingungen der Assimilation, Licht und Kohlensäure, nachweisbar wird, so kann man sie nicht, oder wenigstens nicht ganz, als Zwischenprodukte der normalen Atmung ansehen, obwohl wahrscheinlich ein kleiner Teil immerhin auf diesem Wege entstehen mag, nur daß er im Atmungsprozesse zu rasch wieder verschwindet, um nachweisbar zu werden. Die einfachste Deutung für die in *Strelitzia* etc. auftretenden Kohlehydrate ist daher, sie für Abkömmlinge der primär gebildeten Fette zu halten, aus denen sie auf Kosten des im Assimilationsvorgange frei gemachten Sauerstoffes entstehen. Das massenhafte Auftreten dieser Kohlehydrate in den Musaceen unter künstlich gesteigerten Assimilationsbedingungen, starker Beleuchtung, vermehrter Kohlensäurezufuhr wird dann verständlich, denn mit der dadurch vermehrten Sauerstoffentwicklung im Innern des Chlorophyllkornes wird auch die Möglichkeit zur Vermehrung der Oxydationsprodukte steigen.

In dem best untersuchten Falle, bei welchem die Konstanz des Gasvolums so exakt nachgewiesen worden ist, daß darüber gar kein Zweifel bestehen kann, muß man somit hoch reduzierte Stoffe oder Fette als primäre Assimilationsprodukte gelten lassen, während die Kohlehydrate als Umwandlungsprodukte schon vorhandenen Stoffe gedeutet werden müssen. Es fragt sich nun, soll dieser Fall, der für gewisse Fettpflanzen gilt, verallgemeinert werden, oder soll er als eine unbequeme Ausnahme von der sonst gültigen Regel bestehen bleiben.

Die vielfachen Versuche über den Gaswechsel im Lichte, welche von BOUSSINGAULT, PFEFFER, GODLEWSKY u. a. mit Blättern von Pflanzen angestellt wurden, in deren Chlorophyll normal, und nicht wie bei *Strelitzia* nur unter besonders günstigen Umständen Stärke auftritt, haben eine ungefähre Konstanz des Gasvolums ergeben. Unter den 41 Versuchen, welche BOUSSINGAULT mitteilt, sind 13, bei denen die Differenz zwischen zerlegter Kohlensäure und dem dafür ausgeschiedenen Sauerstoff 0,5 ccm nicht überschritt, wobei die absoluten Mengen der zerlegten Kohlensäure etwa zwischen 20–40 ccm schwankten. Die anderen Versuche ergaben eine größere, zuweilen ziemlich bedeutende Differenz zwischen Kohlensäure und Sauerstoff. Das Mittel aller Versuche ergibt die Entwicklung von 98,75 Vol. Sauerstoff auf 100 Vol. aufgenommenen Kohlensäure. Die Versuche von GODLEWSKY über die Abhängigkeit der Sauerstoffausscheidung der Blätter von dem Kohlensäuregehalt der Luft, mit Blättern von *Glyceria spectabilis*, *Typha latifolia* und *Nerium Oleander* angestellt, ergaben fast allgemein eine Volumvermehrung, die nicht unbeträchtlich genannt werden kann, wenn man sie mit dem Volum der gleichzeitig zersetzten Kohlensäure vergleicht. Während der Zersetzung von 4,50 ccm Kohlensäure, die in einem Gesamtvolum von 69,36 verteilt war, fand z. B. eine Volumvermehrung von 0,29 ccm statt, d. h. also 100 Vol. zersetzte Kohlensäure entwickelten 106,4 Vol. Sauerstoff. Ähnlich sind die Resultate anderer Versuche, doch mögen hier Versuchsfehler mit unterlaufen, vielleicht auch intramolekulare Atmung mit ins Spiel getreten sein, und es soll daher als bewiesen angenommen werden, wie dies allgemein geschieht, daß auch bei dem Gaswechsel solcher Pflanzen, welche im Chlorophyll Stärke führen, das Volum konstant bleibt. Erinnt man sich, daß auch die Atmung stärkeführender Keimpflanzen das Volum ungeändert läßt, so folgt daraus als einfachster Schluß: Bei der Assimilation entstehen primär Kohlehydrate, und bei der Atmung verbrennen umgekehrt Kohlehydrate.

Nach PRINGSHEIM ist es indes unstatthaft, die Vorgänge bei der Keimung stärkehaltiger Samen auf die Atmung der grünen Organe erwachsener Pflanzen ohne weiteres zu übertragen, „denn in diesen bilden die Stärke und ihre Umwandlungsprodukte sicher nicht das Material für die Atmung“. Es ist dies indes eine Behauptung, die sich leicht widerlegen läßt und nichts beweist. Es ist oben gezeigt worden, daß die Atmungsintensität von Zweigen abhängig ist von der Menge der vorrätigen Kohlehydrate, ein solcher Nachweis ist aber eigentlich zur Wider-

legung gar nicht nötig, denn da die Kohlehydrate doch unbestreitbar Assimilationsprodukte sind, wenn auch vielleicht nicht die nächsten, da man sie auf ihrer Wanderung nach den Verbrauchsorten leicht verfolgen kann, da man sie endlich aus Reservestoffen überall entstehen sieht, wo es sich um Atmung handelt, so muß man sie einfach für diejenigen Stoffe halten, aus denen der Verlust durch Atmung gedeckt wird. Dabei ist es für die allein hier in betracht kommenden Volumverhältnisse ganz gleichgültig, wie viele Zwischenprodukte man sich denken will, ehe die Stärke in den Atmungsprozeß hineingerissen wird, so lange nur diese Zersetzungsprodukte nicht nachweislich in der Pflanze sich anhäufen und teilweise wenigstens dem Atmungsprozesse entzogen werden.

Faßt man das Gesagte noch einmal zusammen, so gelangt man zu folgendem Schlusse:

Es kann nicht bezweifelt werden, daß der reine Atmungsprozeß stärkemehlhaltiger Pflanzen das Volum ungeändert läßt. Die beobachteten Abweichungen von dieser Regel rühren teils von Einmischung intramolekularer Atmung, teils von einer mit Gasentwicklung verbundenen Stoffmetamorphose, teils auch von einer mechanischen Absorption von Gasen durch die Gewebe, her. Es kann zweitens nicht bezweifelt werden, daß der Gasaustausch im Lichte von Pflanzen, welche in ihren Chlorophyllkörpern normal Stärke führen, das Volum ebenfalls ungeändert läßt. Kleine Abweichungen erklären sich hier in derselben Weise, wie bei der Atmung. Macht man daher die Annahme, daß die primären Assimilationsprodukte hoch reduzierte Substanzen sind, jedenfalls höher reduziert, als die Kohlehydrate, so läßt sich dieselbe bloß halten, wenn man weiter die Voraussetzung einer im Chlorophyll stattfindenden Oxydation machen will. Dieselbe verläuft neben der Reduktion und ist gewissermaßen abhängig von den Bedingungen der Reduktion, Licht und Kohlensäure, weil eben nur dann die selbstverständliche Bedingung der Oxydation, freier Sauerstoff in statu nascendi im Chlorophyllkörner in großer Menge vorhanden ist. Das im Chlorophyllkörper auftretende Stärkekorn ist dann die Resultierende beider entgegengesetzter Prozesse.

Eine zwingende Notwendigkeit für diese Hypothese liegt natürlich bei stärkeführenden grünen Pflanzenorganen nicht vor. Dagegen muß man allerdings die Fette oder Öle bei den Musaceen für primäre Assimilationsprodukte ansehen, und in diesem Falle hat daher PRINGSHEIM recht, wenn er das primäre Assimilationsprodukt für einen im Vergleich zu den Kohlehydraten sauerstoffärmeren Körper ansieht. Ob dies als Ausnahme von der sonst gültigen Regel angesehen werden soll, oder ob daraus die Notwendigkeit folgt, mit Benutzung der oben angedeuteten Hypothese auch die Vorstellungen über den Assimilationsgang stärkeführender Pflanzen umzuformen, muß hier unentschieden gelassen werden.

Das Hypochlorin PRINGSHEIM's ist das gesuchte sauerstoffarme Reduktionsprodukt sicher nicht, es wird aber dadurch noch nicht ausgeschlossen, daß nicht ein anderes Zersetzungsprodukt des Chlorophylls doch als Assimilationsprodukt anzusehen ist. Wir berühren damit die sogen. chemische Hypothese des Chlorophylls, für die auch der Schreiber dieser Zeilen früher eingetreten ist. Sie nimmt an, daß der Chlorophyllfarbstoff ein Reduktionsprodukt der Kohlensäure ist, aus welchem durch weitere Metamorphosen die bis jetzt allgemein anerkannten Assimilationsprodukte, Fette und Kohlehydrate, erst hervorgehen. Die grüne Farbe assimilierender Gewächse wird nach dieser Auffassung dadurch erhalten, daß für den umgewandelten Farbstoff fortdauernd am Lichte durch Reduktion von Kohlensäure frische Mengen von Farbstoff erzeugt werden.

Die chemische Hypothese hat manche Berührungspunkte mit der PRINGSHEIM'schen. Sie verzichtet wie diese auf ein besonderes Werkzeug für die Reduktion der Kohlensäure,

welches die herrschende Auffassung eben in dem Farbstoff sieht, und verlegt die Fähigkeit hierzu lediglich in das dem besonderen Zweck angepasste Protoplasma des Chlorophyllkörpers. Da der Chlorophyllfarbstoff ferner ein hoch reduzierter Körper ist, so müssen nach der chemischen wie nach der PRINGSHEIM'schen Hypothese die Kohlehydrate durch Oxydation aus dem primären Reduktionsprodukt hervorgehen. Alles, was früher über die Volumverhältnisse bei Atmung und Assimilation gesagt worden ist, gilt somit auch für die chemische Hypothese. Der Zweck, die Dämpfung des Lichts zur Verhinderung allzu weitgehender Oxydation zu bewirken, welcher nach PRINGSHEIM der einzige des Farbstoffes ist, wäre nach der chemischen Hypothese von nebensächlicher Bedeutung, ohne aber gänzlich ausgeschlossen zu sein. Natürlich wäre die chemische Hypothese bewiesen, wenn, was freilich nicht der Fall ist, das Hypochlorin die Bedeutung eines Assimilationsproduktes hätte.

Die Entstehung des Chlorophylls unter dem Einflusse des Lichtes, sonst aber unter Bedingungen, die eine Entstehung durch Assimilation ausschließen, nämlich in kohlenstofffreier Atmosphäre, bietet keinen entscheidenden Beweis, daß der Farbstoff unter anderen Umständen doch nicht Assimilationsprodukt ist, da auch andere anerkannte Assimilationsprodukte, wie Stärke, bald im Wege der Assimilation aus Kohlensäure, bald aus anderen bereits präformierten Pflanzenstoffen entstehen.

Man kann für die Zerstörung des Farbstoffes in der Pflanze durch Oxydation, begünstigt durch das Licht, den Umstand geltend machen, daß auch eine Lösung des Farbstoffes bei Lichtzutritt sich rasch unter Sauerstoffaufnahme entfärbt. Freilich ist hierauf nicht viel Gewicht zu legen, da man einem Chlorophyllkörper, der thatsächlich Kohlensäure reduziert, wohl auch die Fähigkeit zutrauen darf, den Farbstoff vor Oxydation zu schützen, der er im isoliertem Zustande sehr rasch verfällt.

Die Zerstörung des Chlorophylls findet nach PRINGSHEIM in der lebenden Zelle allerdings durch Oxydation statt, aber sie ist ein pathologischer Vorgang, und der einmal zerstörte Farbstoff wird nicht wieder regeneriert. Diese Versuche PRINGSHEIM's sind wiederum im konzentrierten Sonnenlichte ausgeführt und lassen es möglich erscheinen, daß eben durch die Intensität des Lichtes der pathologische Effekt hervorgerufen worden ist, denn unter den vielen Versuchen verschiedener Forscher über diese Frage unter gewöhnlichen Beleuchtungsverhältnissen giebt es doch einige, welche eine einfache Deutung nur in der Annahme finden, daß im Lichte Zerstörung und Neubildung des Chlorophylls ganz normal Hand in Hand gehen. Hier an dieser Stelle sei nur einiger Versuche WIESNER'S (Sitzgsber. d. Wiener Akad. 69. April — Heft 1874) gedacht.

Bekanntlich besitzen die gelben und beiderseits benachbarten Strahlen die größte chlorophyllbildende Kraft, aber dies tritt nur bei solchen Helligkeiten deutlich hervor, welche Chlorophylllösungen innerhalb einiger Stunden nicht zu verfärben im Stande sind. Im diffusen Lichte, in welchem sich Chlorophylllösungen innerhalb einiger Stunden merklich verfärben, lassen sich meist nur unerhebliche Unterschiede in der Geschwindigkeit des Ergrünens von verschieden brechbarem Lichte ausgesetzten, etiolirten Pflanzen erkennen, und endlich ergrünen etiolirte Pflanzen in sehr hellem Lichte der stärker brechbaren Hälfte des Spektrums rascher, als in gleich hellem Lichte der schwächer brechbaren Hälfte des Spektrums. Diese Thatsachen lassen nun nach WIESNER eine sehr einfache und naturgemäße Erklärung zu. Im Halbschatten wird kein Chlorophyll zerstört, alles gebildete Chlorophyll tritt in Erscheinung. Da nun im gelben, orangen und grünen Lichte das Chlorophyll rascher als im blauen, violetten und roten gebildet wird, so muß in diesem Lichte das Ergrünen länger auf sich warten lassen, als in jenem. Da ferner, wie WIESNER ebenfalls gezeigt hat, im hellen gelben, orangen und grünen Lichte Chlorophyll reichlich, im hellen blauen, violetten und roten Lichte aber nur spärlich zerstört wird, so muß in diesen Lichtarten von dem gebildeten Chlorophyll viel erhalten bleiben, in jenen viel zerstört werden. Hieraus wird deutlich, daß beim Ergrünen im diffusen und im Sonnenlichte eigentlich nur ein Rest von Chlorophyll in Erscheinung tritt, nämlich die Differenz zwischen dem unter den gegebenen Verhältnissen gebildeten und zerstörten Farbstoff, welche bei großer chemischer Leistung des Lichtes (im hellen gelben Lichte) sehr klein und bei geringer (im hellen blauen Lichte) sehr groß ausfallen kann.

Die geringe Menge des Farbstoffes soll es unmöglich machen, daß aus ihr so schnell die bedeutenden Mengen Stärke in der Pflanze entstehen. Dies ist ein weiterer Einwand, der gegen die chemische Hypothese gemacht worden ist. Indes ist die Menge des in der Pflanze vorhandenen Chlorophylls, wenn auch nicht sehr bedeutend, doch sicher auch nicht so unerheblich, wie man früher wohl angenommen hat. Eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Farbstoffes fehlt leider, man hat daher nur ungefähre Schätzungen. Bei meinen früheren auch in dieser Zeitschrift (1881. 240) mitgetheilten Versuchen erhielt ich von einem Zersetzungsprodukt des Chlorophylls Mengen, die etwa 0,3 p. c. der

Pflanzentrockensubstanz entsprechen, welche verarbeitet worden war. Bei einem anderen Versuche, der später erwähnt werden soll, wurden 0,9 p. c. erhalten. Diese Zahlen, die jedenfalls unter den wahren Werten liegen, zeigen, daß die Mengen des Chlorophylls, die in jedem Zeitmoment während der Assimilation in der Pflanze vorhanden sind, doch nicht gänzlich zu vernachlässigen sind.

Eine weitere auffallende Thatsache, die für den von der chemischen Hypothese vorausgesetzten genetischen Zusammenhang von Chlorophyll und Kohlehydraten spricht, ist die, daß in allen Organen, in denen Stärke, wenn auch nur durch Umwandlung anderer Stoffe entsteht, dem Chlorophyll wenigstens nächst verwandte Stoffe auftreten. Es geschieht dies in den sogen., von SCHIMPER (Bot. Ztg. 1880. 883) entdeckten Stärkebildnern, worauf ich ebenfalls bereits früher in dieser Zeitschrift (1881. 240) aufmerksam gemacht habe. Diese Stärkebildner zeigen die größte Ähnlichkeit mit den Chlorophyllkörpern, und diese Ähnlichkeit geht so weit, daß sie in den meisten Fällen unter dem Einflusse des Lichtes sich geradezu in Chlorophyllkörper umwandeln können. Diese Umwandlung findet stets in gleicher Weise statt; die Stärkebildner nehmen bedeutend an Größe zu, unter partieller oder vollständiger Auflösung der Stärkekörner und erzeugen gleichzeitig den Farbstoff. Auf diese Weise entstehen aus den Stärkebildnern die schon längst bekannten falschen oder nachahmenden Chlorophyllkörper. Man beobachtet sonach an den Stärkebildnern die Umwandlung von Stärke in den Farbstoff, wonach wohl nicht bezweifelt werden kann, daß unter veränderten Bedingungen auch die Umwandlung des Farbstoffes in Stärke nicht zu den Unmöglichkeiten gehört. Ob diese falschen Chlorophyllkörper assimilationsfähig sind, ist noch nicht nachgewiesen, sollten sie wirklich aber nicht im stande sein, Sauerstoff im Lichte abzuscheiden, so wäre das nur ein Beweis dafür, daß das Chlorophyll nicht das einzige Werkzeug zur Vollendung dieses Prozesses ist, sondern daß der Schwerpunkt vielmehr in der Organisation des Protoplasmas liegt.

Natürlich sind die angeführten Gründe keine Beweise für die chemische Hypothese, den Vertretern derselben muß es überlassen bleiben, weitere Gründe dadurch herbeizuschaffen, daß sie aus dem Chlorophyll auf chemischem Wege wirklich Stoffe herstellen, die mit anerkannten Assimilationsprodukten identisch, oder, sofern wir darauf verzichten müssen, Stärke künstlich darzustellen, doch mit jenen nahe verwandt sind. Die Erforschung der chemischen Beziehungen und Eigenschaften des Chlorophylls hat ihren Wert unabhängig von der chemischen Hypothese, da sie für unsere Vorstellungen über die Chlorophyllfunktion überhaupt, wie diese auch endgültig ausfallen mögen, unentbehrlich ist.

Als feststehend muß wohl, trotz der Zweifel einzelner (s. HANSEN, Chlorophyllfunktion S. 67) betrachtet werden, daß der funktionierende und unzersetzte grüne Farbstoff der Blätter ein Gemisch mehrerer verschiedener Farbstoffe ist, ohne daß man freilich mit Bestimmtheit sagen könnte, wie viele Farbstoffe sich an dieser Mischung beteiligen. Hierfür sprechen außer den optischen Erscheinungen am Chlorophyll, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll, noch eine Reihe anderer Thatsachen.

Läßt man z. B. auf bei gewöhnlicher Temperatur lufttrocken gewordene und dann zerriebene Blätter wiederholt siedenden reinen Äther einwirken, so läuft der Äther zuletzt fast farblos ab, während das Blattpulver noch deutlich grün ist. Ersetzt man nunmehr den Äther durch absoluten Alkohol, so färbt sich dieser wieder intensiv grün und wird erst nach sehr oft wiederholter Extraktion farblos, und dann sind die Blätter auch farblos geworden. Es macht dies Verhalten den Eindruck, als ob zwei grüne Farbstoffe vorhanden seien, ein in Äther leicht löslicher, und ein zweiter in Alkohol leicht löslicher, in Äther unlöslicher. Optisch lassen sich indes diese beiden Farbstoffe nicht voneinander unterscheiden, denn beim Vergleiche des Spektrums des ätherlöslichen Farbstoffes, nachdem man zuvor zur Beseitigung des Einflusses, welchen das Lösungsmittel auf das Spektrum haben kann, den Äther abdestilliert und den Rückstand in Alkohol gelöst hat, mit dem Spektrum des alkohollöslichen Farbstoffes beobachtet man genau dieselben Absorptionsbänder mit derselben Lage.

Für die Existenz verschiedener Zustände des Chlorophylls in der Pflanze sprechen auch mehrere neuere Beobachtungen BORODIN's.

Betupft man mikroskopische Schnitte grüner Blätter verschiedener Pflanzen mit Alkohol und läßt das Präparat eintrocknen, so kommen oft höchst eigentümliche, grün gefärbte Krystalle zum Vorschein, welche nach BORODIN (Bot. Ztg. 1882. 608) mit den von HOPPE-SEYLER und anderen beschriebenen Krystallen nicht identisch sind. Sie scheinen eine bestimmte chemische Verbindung des Chlorophylls mit einem noch unbekannten Stoffe zu repräsentieren. Einen großen Einfluß auf das Auftreten dieser Krystalle hat das Alter der Blätter; von einem Dahliasproß lieferten die ältesten und die jüngsten Blätter meist keine Krystalle, während aus mittelalten eine reichliche Krystallisation erhalten wurde. In anderen Fällen scheidet sich das Chlorophyll nicht in Krystallen ab, sondern in Körnern, daneben ist noch amorphes Chlorophyll. Letzteres löst sich mit Leichtigkeit in Benzin auf, die Krystalle nicht, so daß das Benzin ein gutes Mittel zur Isolierung der Krystalle liefert. Wäscht man das amorphe Chlorophyll mit Benzin ab, so liefert ein Stückchen diese Lösung aufsaugendes Filtrierpapier den bekannten doppelfarbigen Saum, seine innere Seite ist grün, seine äußere gelb, löst man aber die durch Benzin isolierten Krystalle in Alkohol, so erhält man einen rein grünen Saum. Man hat somit nach diesen Beobachtungen BORODIN's einen gelben und zwei grüne Farbstoffe, die sich durch verschiedenes Lösungsvermögen gegen Benzin unterscheiden.

Bei meinen Versuchen zur Erforschung der chemischen Natur des Chlorophylls ging ich früher immer von dem Niederschlage aus, welcher durch Natrium in der Benzinlösung des Chlorophylls erzeugt wird. Gegenwärtig habe ich noch ein anderes Verfahren zur Darstellung des Farbstoffes eingeschlagen. Dasselbe beruht auf der Verwendung von Tierkohle. Schüttelt man eine alkoholische, ätherische oder Benzinlösung des Farbstoffes mit Tierkohle, so tritt der Farbstoff so vollständig an diese über, daß das ablaufende Filtrat vollständig farblos ist. Die Kohle hält die aufgenommene Substanz außerordentlich fest, so daß man bei genügendem Überschuss von Kohle dieselbe beliebig oft mit frischen Mengen Lösungsmittel auskochen kann, ohne daß eine Spur des Farbstoffes wieder zum Vorschein kommt. Auch Flüssigkeiten, wie wässrige und alkoholische Kalilauge, Alkohol und Salzsäure, die den Farbstoff auf keinem Falle unverändert lösen würden, sind fast wirkungslos. Nur das Chloroform zieht unter den leicht flüchtigen Flüssigkeiten den Farbstoff wieder aus, aber ebenfalls nicht vollständig, sobald das Verhältnis zwischen Kohle und Farbstoff ein ungünstiges ist, d. h. sobald wenig Farbstoff in viel Kohle verteilt ist. Da natürlich beim Erschöpfen der Kohle mit Chloroform das Verhältnis in dem Maße ungünstiger wird, als Farbstoff in Lösung geht, so ist an eine vollständige Lösung des von der Tierkohle festgehaltenen Chlorophylls mit Hilfe des Chloroforms ebenfalls nicht zu denken. Anilin, Phenol, auch Kümmelöl ziehen dagegen den Farbstoff vollständig aus, da diese hochsiedenden Flüssigkeiten aber ihrerseits nicht ohne Schwierigkeiten zu entfernen sind, so kann man von ihnen keinen weiteren Gebrauch machen. Durch Fällung einer Chlorophylllösung mit Tierkohle, möglichstes Erschöpfen derselben mit Chloroform und Wägen des nach dem Abdestillieren bleibenden Rückstandes erhielt ich jene 0,9 p. c. Farbstoff, wovon oben die Rede war.

Ein zweites Fällungsmittel des Chlorophylls aus Benzinlösungen ist die als Fällungsmittel für Farbstoffe ebenfalls schon bekannte Phosphorwolframsäure. Man schüttelt die Lösung mit der festen pulverförmigen Säure, wobei sich sehr bald eine dunkelgrüne schmierige Masse zu Boden setzt, während die darüberstehende Flüssigkeit gelb wird und dann die optischen Erscheinungen der gelben Farbstoffe des Chlorophylls bietet. Verschiedene Lösungsmittel, wie Alkohol, Äther etc. entziehen dem Niederschlag den Farbstoff, aber, wie in diesem Falle zu erwarten war, in gänzlich verändertem Zustande, als grünbraune Masse, die alle Kennzeichen des sog. modifizierten Chlorophylls trägt.

Ich habe eine Reihe von Analysen mit den mit Hilfe von Tierkohle dargestellten Präparaten ausgeführt. Die Benzinlösung des Chlorophylls wurde nur mit soviel Tierkohle versetzt, daß das ablaufende Filtrat noch gelb gefärbt aussah, und sein Spektrum noch alle Kennzeichen der gelben Farbstoffe erkennen liefs. Auf diese Weise wurde erstlich ein Teil der gelben Farbstoffe entfernt, anderenteils eine stark gesättigte Kohle erhalten. Dieselbe wurde dann mit Benzin wiederholt ausgekocht, bis das Filtrat farblos

abließ und endlich mit Chloroform ausgezogen. Beim Abdestillieren des Chloroforms blieb der Farbstoff als nicht krystallinische, bei gewöhnlicher Temperatur etwa butterweiche, herrlich smaragdgrüne Masse zurück. Die Analyse zweier verschiedener Rohprodukte ergab:

	I		II		I	II
C	72,98	72,81	71,33	71,21	—	—
H	9,63	9,50	9,87	9,90	—	—
N	—	—	—	—	1,01	0,91.

Es wurde nun versucht, aus diesen offenbar nicht gleichmäßigen Produkten reine Substanzen darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde das Rohprodukt I in Alkohol gelöst, der vorher durch Schütteln mit leichtem Benzin soviel von diesem Stoffe, wie überhaupt möglich, aufgenommen hatte. Diese Lösung wurde mit dem gleichen Volum Benzin geschüttelt, wobei ein Teil des Farbstoffes an das Benzin übertrat. Diese Lösung wurde abgehoben und eingedampft. Die Analyse des Rückstandes ergab:

C	73,61	73,55	73,20	—
H	10,03	9,95	10,14	—
N	—	—	—	1,63.

Die rückständige alkoholische Lösung wurde nochmals mit Benzin ausgeschüttelt. Der Verdampfungsrückstand der hierdurch erhaltenen Lösung ergab:

C	70,72
H	9,76
N	0,84.

Endlich wurde der Verdampfungsrückstand der bleibenden alkoholischen Lösung mit folgendem Resultate analysiert:

C	69,90	70,15	—
H	9,88	9,86	—
N	—	—	0,79.

Bei dem zweiten der oben erwähnten Rohprodukte wurde die Teilung noch weiter getrieben. Die in derselben Weise, wie oben geschildert, gewonnene 1. Fraktion zeigte auch dieselbe Zusammensetzung, nämlich:

C	73,30
H	10,20
N	1,60.

Dieselbe wurde nun nochmals in Alkohol gelöst und die Lösung mit Benzin ausgeschüttelt. Der Verdampfungsrückstand des Benzins ergab wiederum:

C	73,5	73,6	—
H	10,4	10,3	—
N	—	—	1,63.

Die Zusammensetzung ist nicht wesentlich durch die nochmalige Trennung verändert worden, und man muß daher das Produkt mit etwa 73,5 p. c. C, 10,0 p. c. H und 1,6 p. c. N für das reinste ansehen, das sich auf diesem Wege gewinnen läßt.

Die alkoholische Lösung, aus welcher das Präparat mit 73,3 p. c. C ausgeschüttelt worden war, wurde in derselben Weise noch in weitere Fraktionen zerlegt, zuletzt wurde die restierende alkoholische Lösung eingedampft und so lange mit Benzin ausgewaschen, bis etwa die Hälfte des Rückstandes in Lösung gegangen war. Das Ungelöste und die durch Verdampfen des Benzins wieder gewonnene Substanz bilden die beiden Fraktionen III und IV:

	I	II	III	IV
C	71,91	71,54	69,06	69,15
H	10,07	10,09	9,87	9,81
N	1,04	0,80	0,81	0,62.

Die letzten Fraktionen sehen entschieden gelb aus und bestehen daher wesentlich

aus gelben Farbstoffen, nur verunreinigt mit etwas grünem Farbstoff, daher auch der höchst geringe Stickstoffgehalt.

Die Färbekraft dieser Präparate ist bedeutend, wenn sie auch mit der gewisser Rosanilinsalze noch keinen Vergleich aushalten kann. 0,18 g des reinsten Präparates wurden in 100 ccm Alkohol gelöst, die Lösung war in 4 cm dicker Schicht noch undurchsichtig. 0,4 ccm dieser Lösung, enthaltend 0,0007 g Farbstoff, wurden mit 50 ccm Alkohol verdünnt, die Lösung sah schwach aber deutlich grün aus und zeigte bereits in 25 mm dicker Schicht Band I des Chlorophylls im Rot sehr deutlich, bei 1 ccm Farbstofflösung = 0,0018 g Farbstoff wurde bei derselben Schichtenstärke Band I bereits ziemlich breit gesehen und bei 3 ccm = 0,0054 g Farbstoff auf 50 ccm Alkohol fingen bereits die anderen Bänder im Gelb und Grün für den geübten Beobachter an, hervorzutreten. Die Untersuchung dieser Farbstoffe wird fortgesetzt.

Zu weiteren Versuchen über die Zersetzungsprodukte des Chlorophylls bediente ich mich zunächst jener durch Einwirkung von Natrium gewonnener Produkte, die auch früher bereits (Chem. Centralbl. 1881. 169) beschrieben worden sind. Unter den Zersetzungsprodukten dieser Stoffe, die als Phyllocyanine bezeichnet wurden, mit Hilfe des übermangansäuren Kalis findet sich reichlich Ammoniak, Spuren flüchtiger Fettsäuren und eine nicht flüchtige Säure, welche die Zusammensetzung der Palmitinsäure besitzt. Hiermit im Zusammenhange und im Einklange steht es, daß man durch trockne Destillation der Phyllocyanine einen Körper von der Zusammensetzung des Palmitinsäurealdehyds, und durch Destillation unter Zusatz von Kalk eine Substanz von der Zusammensetzung des Palmitons erhält.

Bei der Oxydation der Phyllocyanine mit Salpetersäure bleibt ein Teil ungelöst, ein anderer Teil geht in Lösung. Das einzige Produkt, welches konstant und in großen Mengen in der Lösung auftritt, ist leider nur Oxalsäure. Ich habe viel Mühe darauf verwandt, aus dem unlöslichen Oxydationsprodukte Körper von bestimmter Zusammensetzung zu isolieren, es ist dies auch bis zu einem gewissen Grade gelungen, nur stehen diese Substanzen wiederum so beziehungslos da, daß sie zur Kenntnis des Chlorophylls wenig beitragen können.

Wie früher mitgeteilt wurde (Chem. Centralbl. 1881. 185) sind die Phyllocyanine zum Teil in Alkohol leicht löslich, zum Teil schwer löslich. Die in Alkohol unlösliche Substanz enthält ca. 67,7 C, 8,3 H und 5,9 N, die in Alkohol leicht lösliche dagegen ca. 69 C, 7,5 H und 7,0 N. Dazwischen steht noch eine schwer, aber doch nicht unlösliche Substanz, die sich aber nur in geringer Menge bildet. Zur Oxydation wurde zunächst die unlösliche Substanz angewandt. Passende Verhältnisse sind: 5 g Phyllocyanin, 25 g Salpetersäure von 1,4 spez. Gewicht und 25 g Wasser. Man erwärmt auf dem Wasserbade, bis die anfangs sehr heftige Reaktion nachläßt. Das Produkt schwimmt als geschmolzene Masse auf der Flüssigkeit und wird von dieser getrennt und getrocknet. Es läßt sich nach seinen Löslichkeitsverhältnissen in drei verschiedene Substanzen zerlegen. Zu diesem Zwecke wird es mit Äther ausgekocht, bis nichts mehr in Lösung geht. Der unlösliche Rückstand ist eine braungrün aussehende, spröde Masse, die auf dem Wasserbade nicht erweicht. Ihre Zusammensetzung läßt sich durch die Formel $C_{72}H_{40}N_4O_{10}$ ausdrücken, wie folgende Zahlen zeigen:

						berechnet
C	53,77	53,60	53,71	—	—	53,76
H	5,15	5,00	5,11	—	—	5,00
N	—	—	—	8,66	8,66	8,55.

Die in Äther leicht lösliche Substanz trocknet nach dem Verdunsten des Äthers zu einer in der Wärme weichen, in der Kälte spröden, dunkelbraunen Masse ein. Löst man dieselbe in wenig heißem Alkohol auf, so scheidet sich daraus beim Erkalten ein fast weißer Körper in sehr geringen Mengen aus, der in kaltem Alkohol unlöslich genug ist, um das Auswaschen mit demselben zu vertragen.

Der in Alkohol schwer lösliche Körper trocknet zu einem bläsgelben Pulver zusammen, das auf dem Wasserbade schmelzbar ist. Seine Zusammensetzung ließe sich durch $C_{72}H_{40}NO_4$ ausdrücken, wie die folgenden Analysen zeigen, zu denen die Substanzmenge eben ausreichte:

		berechnet
C	71,95	71,84
H	10,89	10,86
N	3,12	3,10.

Endlich bleibt noch der in Äther und in Alkohol leicht lösliche Körper, welcher dunkelbraun aussieht und in heißem Wasser etwas löslich ist. Ich habe mich vergeblich bemüht, hieraus ein bestimmtes Produkt zu isolieren, bei wiederholtem Auskochen mit Wasser stieg der Kohlenstoffgehalt von ursprünglich 57 zuletzt auf 63 p. c., ohne daß letzteres Produkt nunmehr an Wasser nichts mehr abgeben hätte.

Während zu den vorstehenden Oxydationsversuchen das sogen. unlösliche Phyllocyanin verwandt wurde, diente zu den folgenden das in Alkohol leicht lösliche Produkt, wobei das sonstige Verfahren dasselbe blieb. Das in Äther unlösliche Produkt war dem entsprechenden aus dem unlöslichen Phyllocyanin ähnlich und zeigte auch eine von diesem nicht allzu verschiedene Zusammensetzung, die ihren Ausdruck am besten durch die Formel $C_{22}H_{27}N_3O_9$ findet:

				berechnet
C	55,12	55,39	—	55,34
H	6,00	5,80	—	5,66
N	—	—	8,60	8,80.

Außerdem trat wiederum jene in Alkohol schwer lösliche, fast weiße Substanz auf, die auch nach ihrer Analyse, die diesmal freilich auf eine Elementaranalyse beschränkt bleiben mußte, mit dem früher erwähnten Körper identisch ist. Es wurde gefunden:

C	71,80
H	10,80.

Die Verbindungen $C_{22}H_{25}N_3O_{10}$ und $C_{22}H_{27}N_3O_9$ lösen sich mit tief dunkelbraunroter Farbe in Alkalien und in Ammoniak auf. Verdunstet man die ammoniakalische Lösung, so bleibt ein Rückstand, der nunmehr sofort in Wasser löslich ist, also jedenfalls eine Ammoniakverbindung darstellt. Blei- und Kupfersalze geben mit dieser Verbindung Niederschläge, die aber wechselnde Mengen von Metall enthalten und aus diesem Grunde nicht näher untersucht wurden.

Versetzt man die alkalischen Lösungen der Verbindungen $C_{22}H_{25}N_3O_{10}$ und $C_{22}H_{27}N_3O_9$ mit unterbromigsaurem Natron, so entwickelt sich erst beim Erwärmen und sehr langsam wenig Gas, trotzdem wird die Flüssigkeit allmählich heller, was auf den langsamen Eintritt einer Oxydation schließen läßt.

Da für das unlösliche Phyllocyanin die am besten passende Formel $C_{25}H_{30}N_4O_{10}$ ist, so hat es den Anschein, als ob die beiden Verbindungen $C_{22}H_{25}N_3O_{10}$ und $C_{27}H_{45}NO_3$ daraus unter Abspaltung einer der Oxydation zu Oxalsäure verfallenden, kohlen- und wasserhaltigen Atomgruppe und unter gleichzeitigem Sauerstoffhinzutritte hervorgingen.

Kleine Mitteilungen.

Spanisches Petroleum. In Spanien ist nun auch Petroleum entdeckt worden. Es hat sich dort eine französische Gesellschaft mit einem Kapitale von $3\frac{1}{2}$ Millionen Francs gebildet, welche drei Meilen von Sevilla arbeitet. In Spanien giebt es schon lange eine Anzahl Fabriken, welche amerikanisches Rohöl raffinieren, weil auf fertigem Petroleum ein hoher Einfuhrzoll lastet, während Rohöl nur gering besteuert ist. Wenn nun gar das Rohöl im Lande selbst gewonnen wird, ist Aussicht zur Entwicklung einer neuen und wichtigen Industrie vorhanden. (Österr. Ztschrft. 81. 57.)

Inhalt: Baeyer, A., und V. Drewsen, Darst. von Indigblau aus o-Nitrobenzaldehyd 148. — Bartoll, A., und G. Papasogil, Elektrizitätsentwicklung durch Oxydat. der Kohle in der Kälte 148. — Berthelot, Die alkalischen Sulfite 145; Die alkal. Hyposulfite 147. — Boessneck, P., α-Naphtoycyanid und Derivate 149. — Herzog, J., Guajakonsäure und Guajakharzäure 150; Einw. von salpetriger Säure auf Guajakol 150. — Japp, F. R., und F. W. Streatafield, Kondensationsprodukt des Phenanthrenchinons mit Acetessigäther 149. — Meldola, R., Konstit. einiger Bromderivate des Naphthalins 148; Einw. von Dibromnaphthol auf Amine 148. — Mennel, Meconsäure und Derivate ders. 149. — Sachsse, R., Chlorophyllfunktion, Assimilation und Atmung der Pflanzen 151. — Spanisches Petroleum 160.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6-8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

m Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

P. Casamajor, Über die *Bereitung von Asbestfiltern*. In der Regel lassen die Asbestfilter die Flüssigkeit entweder trübe durchlaufen, oder, wenn dies nicht der Fall ist, filtrieren sie zu langsam. Beide Übelstände werden vermieden, wenn man den Asbest zuvor in folgender Weise präpariert. Man stellt ein Drahtsieb auf einen Bogen Papier und reibt eine Hand voll Asbest auf dem Siebboden tüchtig herum, so lange als davon noch etwas durchgeht. Man setzt dies so lange fort, bis man eine hinreichende Menge durchgesiebte Asbestfasern hat. Als passendste Siebnummer hierzu hat Vf. Nr. 10 (zehn Maschen auf einen Zoll englisch) gefunden. Man bringt hierauf das Durchgeriebene auf ein feineres Sieb (Nr. 25—30) und läßt, um den feinen Staub daraus zu entfernen, Wasser durchlaufen, indem man den Asbest tüchtig umrührt. Das Wasser läuft anfänglich ganz milchig trübe ab, wird aber allmählich klar. Sobald dies der Fall ist, sammelt man den Asbest in einer Platinschale, kocht ihn mit verdünnter Salzsäure (1:4) tüchtig aus, sammelt ihn dann in einem Trichter, in welchem ein durchlöcherter Platinhüthen eingesetzt ist und wäscht ihn so lange mit Wasser, bis dieses vollständig rein hindurchläuft. Schließlich wird das gut ausgewaschene Material getrocknet und scharf gegläht, worauf es zum Gebrauche fertig ist. (Chem. N. 47. 17. 12. Jan.)

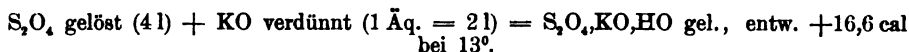
W. A. Shenstone, *Eine Modifikation des Liebig'schen Kühlapparates*. Das Kühlrohr wird in aufrechter Stellung wie ein Rückflußkühler benutzt. An das untere Ende des inneren Rohres ist ein etwas engeres Glasrohr angeschmolzen, welches nach oben etwa einen halben Zoll hoch in jenes hineinragt, so daß sich ein ringförmiger Raum zwischen beiden Röhren bildet. Von dem untersten Theile dieses Raumes führt seitlich ein enges Glasrohr nach außen, welches unten mit einem Kork verschlossen werden kann. Die Vorzüge dieser Modifikation bestehen einmal darin, daß der Apparat weniger Raum einnimmt, als ein gewöhnliches Kühlrohr und zweitens, daß man ihn zugleich als Kühlrohr und als Rückflußkühler benutzen kann. Verschließt man nämlich das angeschmolzene enge Rohr, welches nach außen führt, mit dem Kork, so sammelt sich die kondensierte Flüssigkeit in dem ringförmigen Raume an und fließt, wenn dieser gefüllt ist, in das Destillationsgefäß zurück. Der Apparat wirkt also als Rückflußkühler. Soll destilliert werden, so braucht man nur den Kork zu entfernen und das Destillat fließt seitwärts ab. In Fällen, wo man Substanzen erst längere Zeit digerieren und dann destillieren muß, wie z. B. bei der Darstellung der Ameisensäure aus Glycerin und Oxalsäure, braucht man deshalb den Apparat nicht erst von neuem zusammenzusetzen. (Chem. N. 47. 26. [18.] Jan. London, Chem. Soc.)

2. Allgemeine Chemie.

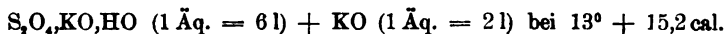
Wilh. Ostwald, *Studien zur chemischen Dynamik*. I. Abhandlung. *Die Einwirkung der Säure auf Acetamid*. (Journ. prakt. Chem. 27. 1—39. Jan. Riga.)

Berthelot, Über die *Metasulfite*. Das Kaliummetasulfit wird erhalten, wenn man eine konzentrierte Lösung von Kaliumcarbonat mit schwefliger Säure in der Kälte oder in der Wärme sättigt und das sich durch Krystallisation abscheidende Salz bei 120° trocknet. Das Salz ist wasserfrei und unter dem Namen wasserfreies Natriumdisulfit bekannt. Seine Formel ist S_2O_3K , was auch durch die Analyse bestätigt wurde. Das Salz ist charakterisiert durch seine Bildungswärme, seine Bestandteile, durch seine Neigung, Hydrate und selbst Lösungen zu bilden, die verschieden von denen des normalen Disulfits sind, und endlich auch noch durch seine pyrogene Zersetzung.

Umwandlung des gelösten Disulfits in Metasulfit. Die direkte Bildung des gelösten Disulfits:



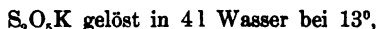
Diese Lösung gibt, indem sie auf ein zweites Äquivalent wirkt:



Aber das gelöste Salz bleibt nicht fortdauernd in demselben Zustande. Wenn man seine Lösung auf 100° erhitzt, um die Umwandlung zu beschleunigen und dabei das Gefäß fast vollständig gefüllt erhält, so findet man nach dem Abkühlen, daß die gesättigte Flüssigkeit mit Kali weniger Wärme entwickelt, als vorher, nämlich + 12,9, statt + 15,2 cal.

Das frisch bereitete Disulfit ändert also in der Lösung seinen Zustand. Dieser Umstand macht die thermischen Untersuchungen über die Reaktionen der schwefligen Säure sehr schwierig, und zwar wegen der Unsicherheit über den Anfangs- und den Endzustand der Systeme, sobald man nicht von schwefligsaurem Gase oder krystallisierten Sulfiten ausgeht und nicht alle Transformationen in einer ununterbrochenen Reihe von kalorimetrischen Messungen bewirkt.

Vergleicht man diese Zahlen mit der durch Einwirkung von Kali auf die Lösung des Metasulfites entwickelten Wärme, wodurch das Salz in den Endzustand des neutralen Sulfites übergeführt wird, so erhält man:



und sogleich mit KO (1 Äq. = 2l) behandelt, entwickelt: +12,7 cal.

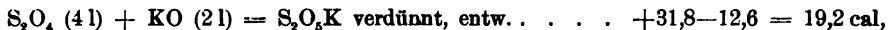
Bei anderen Versuchen wurde das Metasulfit direkt in die Kalilösung gebracht, wobei sich +6,9 cal entwickelten; diese Menge, vermehrt durch die mit umgekehrtem Zeichen genommene Lösungswärme (−5,7 cal) giebt für die Neutralisationswärme +12,6 cal.

Die Lösung des Metasulfites, zum Sieden erhitzt und dann drei Tage lang aufbewahrt, gab mit KO +12,5 cal. Alle diese Zahlen stimmen gut überein und zeigen, daß das Metasulfit in seinen Lösungen beständig ist. Umgekehrt verändern sich die Lösungen des frisch bereiteten Disulfits besonders beim Erwärmen und geben bald mit Kali, indem sie sich in neutrale Salze umwandeln, nur noch dieselbe Wärmemenge wie das Metasulfit. Hiernach ist es klar, daß das Disulfit beim Aufbewahren sowohl, wie auch beim Erwärmen die Konstitution des Metasulfites annimmt.

Bildungswärme des Metasulfites. Die Wärmetönung, welche die Umwandlung des Disulfites in Metasulfit entwickelt, ist gleich der Differenz zwischen der durch Einwirkung von Kali auf das Metasulfit (+12,6 cal) und der durch Einwirkung von Kali auf frisch bereitetes Disulfit (+15,2 cal) entwickelten:



Die Deshydratation des Salzes ist also von einer Wärmeentwicklung begleitet, woraus sich die überwiegende Stabilität des Metasulfites und seine Entstehung in allen Lösungen erklärt. Aus den obigen Zahlen ergibt sich ferner die gesamte Bildungswärme des gelösten Metasulfites aus Kali und schwefliger Säure:



ein Wert, welcher höher als die Neutralisationswärme aller bekannten Säuren ist. Dies erklärt sich daraus, daß er zwei aufeinander folgenden Wirkungen entspricht. Diese Wirkungen sind hier umgekehrt von denjenigen, welche dem wasserfreien Kaliumdisulfat, S_2O_3K , entsprechen, indem sich dasselbe bei Gegenwart von Wasser in normales Disulfat unter Entwicklung von Wärme (+1,45 cal) umwandelt, nachdem es sich zuerst ohne Änderung seiner Konstitution gelöst hatte (Ann. Chim. Phys. [4.] 30. 445). Derartigen Erscheinungen muß man beim Studium der Neutralisationswärme der Säuren Rechnung

tragen. Der Vf. beabsichtigt, die Umwandlung der Metaphosphate und Pyrophosphate in normale Phosphate nach analogen Methoden zu studieren.

Um die Umwandlung des Metasulfites in normales neutrales Sulfit durch Kali zu verifizieren, wurde die Flüssigkeit unmittelbar nach der Einwirkung des Alkali unter Messung der dabei entwickelten Wärme mit 1 Äq. verdünnter Salzsäure behandelt. Die Summe der beiden thermischen Effekte durch das Kali und durch die Säure wurde der Neutralisationswärme der Salzsäure durch Kali genau gleich gefunden, nämlich $-14,0$ cal bei 10° ; woraus folgt, daß der Anfangszustand ohne irgend welche Nebenreaktion eintritt. Diese Verifikation wurde ausgeführt:

1. Mit wasserhaltigem Metasulfit, gelöst in demselben Momente; 2. mit dem wasserfreien Salze; 3. mit dem gelösten Disulfit, welches zuvor auf 100° erwärmt worden war; 4. mit krystallisiertem neutralem Sulfit, welches man löste und darauf umgekehrt zuerst mit Salzsäure, und dann mit Kali behandelte.

Der Unterschied zwischen frischem Disulfit und Metasulfit kann auch durch Salzsäure erkannt werden:

1. Disulfit, frisch bereitet (S_2O_4KO,HO) [1 Äq. = 6l] + HCl (1 Äq. = 2l) bei 13°
 $-0,26$ cal.
2. Trocknes Metasulfit, S_2O_4K gelöst in HCl (1 Äp. = 2l): $-7,41$ cal,

woraus sich für die wässrige Lösung desselben Salzes $-7,41 + 5,62 = -1,79$ ergibt. In beiden Fällen findet eine Teilung statt, welche von dem Dissociationszustande des gelösten Salzes abhängt; aber die Verschiedenheit der Zahlen ($-0,26$ und $-1,79$) weist auf die Verschiedenheit der Anfangslösungen hin; das Disulfit verwandelt sich partiell in Metasulfit unter Entwicklung von Wärme, welche die durch die Reaktion der Säure auf das letztere Salz entwickelte Wärme kompensiert.

Hydrate des Metasulfites. Übersättigt man eine konzentrierte Lösung von Kaliumcarbonat mit schwefliger Säure bei niederer Temperatur, so erhält man entweder sogleich oder auf Zusatz von Alkohol ein krystallisiertes Salz, welches man bisher als das normale Disulfit, S_2O_4KO,HO , ansah. Ohne die Existenz eines solchen Disulfites zu bestreiten, muß der Vf. doch konstatieren, daß die Verbindungen, die er erhielt, selbst wenn er die Lösung sorgfältig bis auf 8° abkühlte, stets beträchtlich weniger Wasser, als der Formel entspricht, enthielten. Er zeigt dies durch verschiedene Analysen, welche einen Wassergehalt zwischen $\frac{1}{2}$ HO und $\frac{1}{4}$ HO ergaben. Das Salz kann also nicht das normale Disulfit sein. Das Hydrat verliert demnach nicht, wie das Kaliumdicarbonat beim Erwärmen, seine überschüssige Säure, sondern bei 120° nur sein Wasser und wird wasserfrei, indem es alle Säure festhält.

Diese Resultate werden durch eine Vergleichung der *Lösungswärme* des wasserfreien und des wasserhaltigen Salzes bestätigt:

S_2O_4K wasserfrei + Wasser (1 Tl. + 40 Tle.) bei 10°	. . .	$-5,69$; $-5,69$ cal,
S_2O_4K $\frac{1}{2}$ HO + Wasser " " " 13°	. . .	$-5,62$; $-5,61$; $-5,62$,
S_2O_4K $\frac{1}{2}$ HO + Wasser bei 13°	. . .	$-5,68$,
S_2O_4K $\frac{1}{4}$ HO + Wasser bei 10°	. . .	$-5,52$ cal.

Man sieht, daß die Lösungswärme des wasserfreien Salzes und die der wasserhaltigen Salze dieselbe ist, gerade so, als wenn das Wasser einfach nur durch Kapillarität und nicht durch chemische Anziehungskraft gehalten wäre. Das frisch gelöste Metasulfit erleidet überdies Veränderungen in der Konstitution, welche sich durch ein sehr wahrnehmbares Steigen des Thermometers während eines Zeitraumes von fünf Minuten bemerklich machen.

Bildungswärme des Metasulfites.

$S_2 + O_4 = S_2O_4$ Gas		+ 69,2 cal
Lösung		+ 8,3
$K + O = KO$ gelöst		+ 82,3
Verbindung		+ 19,2
Trennung des wasserfreien Salzes		+ 5,7
$S_2 + O_4 + K$		+ 184,7
S_2O_4 Gas + KO wasserfrei		+ 66,9
SO_2 Gas + SO_4K fest		+ 13,8.

Pyrogene Zersetzung des Metasulfites.

Das Verhalten in der Wärme ist für das Metasulfit besonders charakteristisch. Das trockne Salz verliert selbst bei 150° noch keine schweflige Säure. Erhitzt man es auf Dunkelrotglut, so entwickelt sich letztere, aber es entsteht dabei nicht das neutrale Sulfit, sondern unter Sublimation von Schwefel ganz glatt und vollständig Kaliumsulfat:



Diese Prüfung wurde durch genaue Messungen verifiziert, was leicht durch Bestimmung der entwickelten schwefligen Säure geschehen kann, denn das nach obiger Gleichung entwickelte Volum ist genau die Hälfte von dem, welches sich bei der Umwandlung des Metasulfites in normales Disulfit entwickeln müßte:



Übrigens würde das neutrale Sulfit in Sulfat und Sulfid übergehen müssen.

Durch diese Reaktionen ist das Metasulfit sehr bestimmt charakterisiert. Es unterscheidet sich durch seine Bestandteile und sein Verhalten von dem normalen Disulfit in analoger Weise, wie die eigentlichen Äthylsulfite, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{KO}_2\text{S}_2\text{O}_4$, welche man durch Zersetzung des Schwefligsäureäthers durch Alkalien erhält, von den Äthylsulfiten, $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_5\text{KO}$, welche durch Oxydation der Äthylsulfide entstehen.

Der Vf. giebt schliesslich folgende Zusammenstellung der bis jetzt bekannten Kalisalze der Säuren des Schwefels mit Hinzufügung der Bildungswärmen aus den Elementen.

Disulfid, S_2K	+ 53 cal	Sulfid, S_2K_2	+102,2 cal
Hyposulfit, $\text{S}_2\text{O}_3\text{K}$	+133,7 „		
Metasulfit, $\text{S}_2\text{O}_5\text{K}$	+184,6 „	Sulfit, $\text{S}_2\text{O}_6\text{K}_2$	+272,6 „
Hyposulfat, $\text{S}_2\text{O}_6\text{K}$	+205,7 „		
Disulfat (Metasulfat), $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}$	+236,6 „	Sulfat, $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2$	+342,2 „
Persulfat, $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}$	+236,6 „		

Man sieht, daß das Metasulfit eine regelmässige Reihe mit dem Hyposulfit und dem Metasulfat bildet. Auch beobachtet man ein Ansteigen der Bildungswärme mit vermehrtem Sauerstoffgehalte:

O_2 gebunden durch S_2K entwickelt	3 × 26,8 cal
O_2 „ $\text{S}_2\text{O}_3\text{K}$ zu $\text{S}_2\text{O}_5\text{K}$	2 × 25,5 „
O_2 „ $\text{S}_2\text{O}_5\text{K}$ zu $\text{S}_2\text{O}_6\text{K}$	2 × 26 „
O_2 „ $\text{S}_2\text{O}_6\text{K}$ zu $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}$	21,1 „
O_2 „ S_2K_2	6 × 28,4 „
O_2 „ $\text{S}_2\text{O}_6\text{K}$	2 × 25,2 „

(C. r. 96. 208—13. [22.*] Januar.)

H. Gal, *Untersuchungen über den Durchgang alkoholischer Flüssigkeiten durch poröse Körper.* II. Mitteilung (vergl. 82. 769). In dieser Arbeit hat der Vf. den Einfluß der Temperatur und der Natur der Membran genauer studiert. Es zeigte sich, daß die Temperatur allein zwischen -10° und $+50^\circ$ nur auf die Geschwindigkeit der Erscheinung einen Einfluß übt, ohne deren Sinn zu ändern, und ebenso verhält es sich mit der Membran, insofern die Dicke derselben die Erscheinung ebenfalls nur beschleunigen oder verzögern kann. (C. r. 96. 338—39. [29.*] Januar.)

Isambert, Über die Dämpfe des Carbamides. In ähnlicher Weise wie beim Ammoniumdisulphydrat (S. 82) hat der Vf. auch die Zusammendrückbarkeit des Carbamidampfes bestimmt und schließt daraus, daß derselbe sich wie ein Gemenge von Ammoniak und Kohlensäure verhält. (C. r. 96. 340—41. [29.*] Januar.)

W. W. J. Nicol, Über die Volumänderung beim Mischen von Salzlösungen. Der Vf. hat die Volumverhältnisse folgender Salzmischungen beobachtet: Kaliumchlorid mit Kaliumnitrat, Kaliumchlorid mit Natriumchlorid, Natriumnitrat mit Kaliumnitrat, Kupfersulfat mit Kaliumsulfat. Die Versuche zeigten, daß, wenn diese Salzlösungen, welche keine Wechsellagerung erleiden, miteinander gemischt werden, stets eine Volumänderung stattfindet, welche von der verschiedenen Affinität der Salze zum Wasser herrührt. (Chem. N. 47. 44. 26. [18.] Jan. London, Chem. Soc.)

N. Menschutkin, Über die Verdrängung der Basen in neutralen Salzen. Das Anilin zeigt gegen Phenolphthalein und Rosolsäure keine alkalische Reaktion. Die Anilinsalze reagieren alle sauer. Setzt man zu einer wässrigen Lösung eines Anilinsalzes einen der genannten Indikatoren und die Lösung irgend einer Base, welche alkalisch reagiert, so

erkennt man, daß das Anilin verdrängt wird, weil eine alkalische Reaktion der Lösung nicht auftritt. Die folgenden Versuche zeigen, daß hierbei durch eine äquivalente Menge Base totale Zersetzung eintritt. Die Versuche wurden mit dem Chlorhydrat, dem Nitrat und dem Acetat des Anilins in wässrigen Lösungen und mit Ammoniak, Triäthylamin und Baryt ausgeführt. Die Basen wurden in titrierten Lösungen angewendet, deren Gehalt ungefähr $\frac{1}{10}$ g ihres Molekulargewichts im Liter entsprach. Die Ausführung der Versuche geschieht wie bei der Alkalimetrie: man wägt ein gewisses Gewicht des Anilinsalzes ab, löst es in Wasser und titriert mit einer gelösten Base bis zum Auftreten der alkalischen Reaktion. In der unten folgenden Tabelle sind die Resultate der Versuche zusammengestellt. Für jedes Anilinsalz giebt es zwei Kolonnen: die erste gilt für eine konzentrierte wässrige Lösung, die zweite für eine Lösung von $\frac{1}{10}$ des Molekulargewichts des Anilinsalzes. Die Menge der im Anilinsalze enthaltenen Säuren ist gleich 100 gesetzt, um die Verdrängung des Anilins in den verschiedenen Salzen vergleichbar zu machen. Allerdings werden hierdurch die bei den Bestimmungen begangenen Fehler vergrößert; im salzsauren Anilin z. B. beträgt der Salzsäuregehalt 28,18 p. c.; wenn nun bei der Analyse 28,38 p. c. gefunden wurde, so ergibt dies, wenn man diese Mengen auf 100° berechnet, 100,7. Die Differenz ist im ersten Falle 0,2 p. c., im letzten 0,7 p. c.

Verdrängung des Anilins durch äquivalente Mengen von Basen.

Basen	$C_6H_7N.HCl$		$C_6H_7N.NO_3$		$C_6H_7N.C_2H_3O_2$	
KHO	—	—	—	—	—	100,3
NaHO	99,9	—	100,3	—	99,8	99,9
Ba(HO) ₂	100,6	100,7	100,4	99,8	100,0	100,2
NH ₃	100,6	—	100,6	—	—	—
$(C_2H_5)_3N$	100,7	100,8	100,8	100,8	100,4	100,8

Diese Tabelle zeigt, daß das Anilin vollständig aus seinen Salzen durch eine äquivalente Menge Base verdrängt wird. THOMSEN ist zu demselben Resultate gekommen, indem er in dem Kalorimeter die Einwirkung von Natron auf Anilinsulfat untersuchte. Beide Methoden stimmen in diesem Falle überein, und die totale Verdrängung des Anilins durch Basen steht im Einklange mit dem Prinzip des Maximums der Arbeit von BERTHELOT. Folgendes sind die Verbindungswärmen der betreffenden Basen mit Salzsäure, ausgedrückt in großen Kalorien:

KHO	NaHO	$\frac{1}{2}Ba(HO)_2$	NH ₃	$(CH_3)_3N$	$C_6H_5.H_2N$
13,7	13,7	13,8	12,3	8,7	7,4

Die Bestimmungen des Vf's. zeigen, daß im Widerspruche mit der Theorie von BERTHELOT, welche ein homogenes System der Teilung der Basen verlangt, eine totale Verdrängung stattfindet, während der physikalische Zustand der Lösung während des Versuches identisch bleibt. Nach der Theorie von BERTHOLLET wirkt nicht nur die Affinität, sondern auch die chemische Masse auf die Verteilung der Basen und der Säure ein. Der Vf. hat deshalb die Menge des Anilins erhöht, indem er 4 und 8 Mol. Anilin gegen 1 Mol. Base nahm. Die Versuche wurden mit wässrigen Lösungen ausgeführt, welche $\frac{1}{10}$ Mol. Anilinsalz enthielten; der Überschuss des Anilins bleibt in der Flüssigkeit, das System also homogen. Auch hier ist die Säuremenge auf 100° berechnet.

Einfluß der chemischen Masse des Anilins auf die Verdrängung desselben durch die Basen.

Basen	HCl +		HNO ₃ +		C ₂ H ₃ O ₂	
	4C ₆ H ₇ N	8C ₆ H ₇ N	4C ₆ H ₇ N	8C ₆ H ₇ N	4C ₆ H ₇ N	8C ₆ H ₇ N
KHO	100,4	100,6	100,6	100,7	100,6	100,4
NaHO	100,8	100,7	100,1	110,6	100,6	100,7
Ba(HO) ₂	100,8	100,7	100,3	100,3	100,0	100,4
$(C_2H_5)_3N$	100,3	100,6	100,0	100,4	100,2	100,4

Die Verdrängung des Anilins durch eine der Säure äquivalente Menge Base ist total. Die chemische Masse des Anilins hat keinen Einfluß hierauf, obgleich die Versuchsbedingungen der Theorie von BERTHOLLET durchaus günstig sind: das System bleibt während des Versuches vollkommen homogen, und die Reaktion vollzieht sich bei der gewöhnlichen Temperatur.

Man könnte gegen diese Versuche den Einwand machen, daß sie mit wässerigen Lösungen ausgeführt worden sind, und daß das Wasser die Anilinsalze zersetze, wodurch die totale Verdrängung sich erkläre. Um diesem Einwand zu begegnen, hat der Vf. noch eine Versuchsreihe mit alkoholischen Lösungen (95° Tr.), und zwar mit überschüssigem Anilin ausgeführt. Die Resultate sind:

	HCl +	HNO ₃ +		C ₂ H ₅ O ₂ +	
Basen	8C ₆ H ₇ N	8C ₆ H ₇ N	10C ₆ H ₇ N	4C ₆ H ₇ N	8C ₆ H ₇ N
KHO . .	100,3	99,9	100,6	100,0	99,9
NaHO . .	100,7	100,6	100,2	100,0	100,2
Ba(HO) ₂ .	100,5	99,6	„	99,9	100,3.

Auch hier ist die Verdrängung des Anilins vollständig, also läßt sich die Theorie von BERTHOLLET auf diesen Versuch nicht anwenden. (C. r. 96. 256—59. [22*.] Januar.)

In einer folgenden Mitteilung bespricht der Vf. die *Verdrängung des Triäthylamins durch andere Basen*. Die hierbei gemachten Beobachtungen haben ihn zu einer Bestimmungsmethode des Triäthylamins in seinen Salzen geführt, welche sich auf die vollständige Verdrängung dieser Base durch Alkalien stützt. Setzt man einige Tropfen Phenolphthalein zu einer wässerigen Lösung von Triäthylamin, so entwickelt sich eine schöne purpurviolette Färbung. Diese wässerige Lösung zeigt also eine stark alkalische Reaktion. Fügt man Alkohol von 95 p. c. Tr. hinzu, so wird die Färbung blasser und verschwindet, sobald der zugesetzte Alkohol 2 Vol. beträgt. Andererseits wird Alkohol, der einige Tropfen Phenolphthalein enthält, durch Triäthylamin gar nicht gefärbt. Die Alkalinität des Triäthylamins ist also verschwunden. Der Alkohol zerstört die Verbindung des Triäthylamins mit Phenolphthalein, selbst bei Gegenwart eines großen Überschusses des ersteren. Die entfärbten alkoholischen Lösungen färben sich auf Zusatz des ersten Tropfens einer Alkali- oder Barytlösung, obgleich nicht so lebhaft wie eine wässerige Lösung. Nachdem hierdurch die Möglichkeit gezeigt ist, eine ganz geringe Spur Alkali bei Gegenwart von Triäthylamin nachzuweisen, untersuchte Vf. die Einwirkung der Alkalien auf eine alkoholische Lösung der Triäthylaminsalze bei Gegenwart von Phenolphthalein. Zuerst werden die Lösungen durch Alkali nicht gefärbt; es findet also Verdrängung des Triäthylamins statt. Die Färbung tritt nur zuletzt auf. Je nach den Bedingungen des Versuchs kann diese Verdrängung partiell oder total sein. Mit der Untersuchung der partiellen Verdrängungen ist der Vf. noch nicht zum Abschluß gekommen. In der vorliegenden Note beschränkt er sich auf die Beschreibung der totalen Verdrängung. Die Versuche wurden mit Chlorhydrat und dem Acetat des Triäthylamins ausgeführt, welche beide aus reinem, bei 88° siedendem Triäthylamin dargestellt waren. Das erste Salz war gut kristallisiert. Beim zweiten ging der Vf. von einer bekannten Menge sehr reiner Essigsäure (Schmelzp. 16,7°) aus, welche er mit Triäthylamin in alkoholischer Lösung neutralisierte. Die totale Verdrängung der Base aus diesen Salzen kann sowohl durch eine wässerige Kalilösung ($\frac{1}{10}$ Mol. im Liter) als auch durch eine titrierte alkalische Natronlösung bewirkt werden. Die letztere wurde dargestellt durch Auflösung von Natron in 95prozentigem Alkohol, 4 g NaHO im Liter, deren Titer man durch titrierte Salzsäure maß. Es entsteht hierbei kein Niederschlag von Chlornatrium, und der Endpunkt der Reaktion läßt sich durch Phenolphthalein sehr glatt beobachten.

Die Bestimmung der Salze des Triäthylamins durch die alkoholische Natronlösung geschieht in einer alkoholischen Lösung ohne weitere Vorsichtsmaßregeln. Führt man die Bestimmung mit wässriger Kalilösung aus, so muß man soviel Alkali hinzufügen, daß am Ende des Versuchs 4 Vol. Alkohol auf 1 Vol. Kalilösung kommen. Die Systeme bleiben dann vollkommen homogen; in der folgenden Tabelle sind die Resultate auf 100 Teile Säure berechnet.

Verdrängung des Triäthylamins durch Basen.

Basen	(C ₂ H ₅) ₃ N,HCl	(C ₂ H ₅) ₃ N,C ₂ H ₃ O ₂
KHO	100,4	100,1
NaHO	100,0	100,0.

Diese Zahlen zeigen, daß die Verdrängung des Triäthylamins aus seinen Salzen in alkoholischer Lösung durch eine äquivalente Menge Base total ist. Die alkoholische Natronlösung ist ein ausgezeichnetes Mittel zum Titrieren der Triäthylaminsalze.

Die Versuche ergeben, daß die chemische Masse des Triäthylamins keinen Einfluß auf seine Verdrängung ausübt, denn sonst könnte die letztere nicht total sein; gegen

das Ende der Bestimmung findet sich in der alkoholischen Lösung eine große Menge freies Triäthylamin, aber die Verdrängung des letzteren ist trotzdem total. Diese That-sachen stehen deshalb ebenso gut wie die für das Anilin beobachtete im Widerspruche mit der Theorie von BERTHOLLET. In wässerigen Lösungen macht sich dagegen der Einfluß der chemischen Masse geltend, obwohl das System auch hier homogen ist. (C. r. 96. 348—50. [29.*] Jan.)

III. Der Vf. wiederholt zunächst in bezug auf das Verhalten des Ammoniaks zu Phenolphthalein folgendes: eine wässrige, mit Phenolphthalein gefärbte Lösung von Ammoniak wird vollkommen entfärbt, wenn man ihr drei Volume Alkohol von 95 p. c. Tr. zusetzt und das freie Ammoniak verhindert nicht die Zerstörung der Ammoniakverbindung des Phenolphthaleins. Die Alkalien dagegen und der Baryt färben mit dem ersten Tropfen die durch Alkohol entfärbte Lösung wieder. Ammoniaksalze in alkoholischer Lösung verhalten sich zu den Alkalien in jeder Hinsicht wie die Salze des Triäthylamins. Setzt man bei Gegenwart von Phenolphthalein ein Alkali zu, so tritt keine Färbung ein, es findet also vollständige Verdrängung des Ammoniaks statt, und erst wenn dies geschehen ist, tritt die Färbung auf. Der Vf. hat solche Versuche, sowohl mit einer titrierten alkoholischen Natronlauge, als auch mit titrierter wässriger Kalilösung ausgeführt und zwar unter den Bedingungen, die bei der Bestimmung der Salze des Triäthylamins galten. Als Kontrolle diente titrierte Salzsäure, von welcher der erste Tropfen, wenn die Bestimmung genau war, die durch das Alkali hervorgerufene Färbung zerstören muß. Die zu den Versuchen dienenden Ammoniaksalze: das Bromhydrat und das Nitrat, waren aus Alkohol krystallisiert, das Acetat aus reiner Essigsäure und alkoholischem Ammoniak dargestellt. In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt, wobei die Säure des Ammoniaksalzes auf 100 berechnet ist.

Verdrängung des Ammoniaks durch Alkalien.

Basen	NH_4HBr	NH_4HNO_3	$\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$
KHO	100,4	99,9	100,6
NaHO	99,9	100,0	100,1.

Diese Tabelle zeigt, daß die Verdrängung des Ammoniaks durch eine äquivalente Menge Base total ist und das System während des Versuches homogen bleibt. Die chemische Masse des Ammoniaks übt also keinen Einfluß aus, denn gegen das Ende der Bestimmung enthält die Flüssigkeit immer mehr und mehr freies Ammoniak und trotzdem ist die Verdrängung total. Wie oben gesagt, verschwindet die mit dem Ende der Reaktion auftretende Färbung durch einen einzigen Tropfen Salzsäure wieder.

Es folgt daraus, daß trotz der großen Menge von freiem Ammoniak die Säure sich doch ausschließlich mit dem Alkali verbindet. Unter geänderten Bedingungen, z. B. wenn die Menge des Wassers vermehrt wird, das System dabei aber immer homogen bleibt, wird die Verdrängung partiell, wie dies auch bei den Salzen des Triäthylamins der Fall ist. Der Vf. wird später, wenn die Versuche vollendet sind, die Koeffizienten der Teilung des Alkalis und des Ammoniaks geben. BERTHELOT gelangte durch kalorimetrische Versuche zu dem Schlusse, daß die Verdrängung auch in sehr verdünnten wässerigen Lösungen total ist. Hierauf wird der Vf. bei der Behandlung der partiellen Verdrängung des Ammoniaks zurückkommen.

Über die *Einwirkung des Bariumalkoholates auf Ammoniaksalze* macht der Vf. folgende Mitteilungen.

Absoluter Alkohol löst, wie BERTHELOT gezeigt hat, reichliche Mengen Baryt und enthält dann Bariumalkoholat in Lösung. Um eine titrierte Lösung dieser Substanz zu erlangen, wurde die direkt erhaltene Flüssigkeit mit 3 Volumen absolutem Alkohol verdünnt. Das Bariumalkoholat giebt mit Phenolphthalein eine schöne Färbung, welche man benutzen kann, um den Titer des Bariumalkoholates durch titrierte Salzsäure zu bestimmen. Die gelbliche Färbung des Alkoholates beeinträchtigt die Schärfe der Endreaktion nicht. Es wurde Bariumalkoholat auf Ammoniumbromid und Ammoniumnitrat in alkoholischer Lösung zur Einwirkung gebracht: mit dem ersteren Salze tritt vollständige Verdrängung ein (der Versuch ergab 100,3 p. c.), wobei das System während des Versuches homogen blieb. Mit Ammoniumnitrat ist die Reaktion etwas verwickelter. Löst man das Salz in absolutem Alkohol, so erzeugt der erste Tropfen Bariumalkoholat eine eigentümliche Färbung, welche von dem Alkali herrührt (es findet keine Verdrängung statt). Als bald bildet sich ein Niederschlag von Bariumnitrat und die Lösung entfärbt sich. Setzt man mehr Alkoholat hinzu, so entstehen neue Mengen Bariumnitrat und die Verdrängung des Ammoniaks wird total (der Versuch ergab 99,5 p. c. von verdrängtem Ammoniak). Wenn man aber zu den Versuchen Alkohol von 95 p. c. Tr. nimmt, so bildet sich kein

Bariumnitrat, es findet auch keine Verdrängung statt: die Färbung, welche der erste Tropfen hervorbringt, bleibt wenigstens eine halbe Stunde bestehen. Bei Gegenwart von Wasser ist der Verlauf der Reaktion noch anders. Setzt man zu 20 ccm der Ammoniumnitratlösung in absolutem Alkohol 5 p. c. Wasser, so ist die Verdrängung des Ammoniaks wiederum total, denn es bildet sich Bariumhydrat, und das System bleibt homogen (der Versuch ergab 99,9 p. c.). Setzt man zu demselben Volum Nitratlösung 10 ccm Wasser, so erreicht die Verdrängung nur 96,8 p. c. Wasser. Diese Reaktionen bilden ein schönes Beispiel für den Einfluss, welchen einerseits die physikalischen, und andererseits die chemischen Bedingungen auf die Grösse der Zersetzung ausüben.

Das Bariumalkoholat eignet sich nicht gut zu ausgedehnten Versuchsreihen, weil es sich schon von einem Tage zum anderen bräunt und trübe wird, wobei sich der Titer stark vermindert. Die obigen Versuche sind alle an demselben Tage ausgeführt worden.

Es erschien noch von Interesse, das Verhalten der Salze des Methylamins und Äthylamins zu Alkalien zu untersuchen, weil deren Verbindungswärmen mit Salzsäure einander sehr nahe stehen. Wie beim Triäthylamin zeigte sich auch hier, dass die Verbindungen des Methyl- und Äthylamins mit Phenolphthalein durch Alkohol entfärbt werden. Alkoholisches Natrium verdrängt beide Basen, aber die Verdrängung ist nicht vollständig; nämlich für das Methylamin 94,4 p. c. und für das Äthylamin 90,4 p. c.

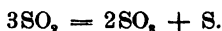
Die hier beschriebenen Methoden zur Bestimmung des Ammoniaks und der Amine können bei der Untersuchung der Reaktionen dieser Basen oder der Bildung derselben Benützung finden. Der Vf. hat sie bei seinen Untersuchungen über die Bildung des Acetanilids angewendet. (C. r. 96. 381—83. [5.*] Febr.)

3. Anorganische Chemie.

A. Houzeau, Über die Ursachen, welche den Gehalt des Regenwassers an Ammoniak beeinflussen. Man nimmt allgemein an, dass die meteorischen Wässer ihren Ammoniakgehalt aus der Atmosphäre ziehen, in welcher das Ammoniak wahrscheinlich als Salz enthalten ist. Die Angaben über die Menge des Ammoniaks in den Wässern weichen aber sehr voneinander ab. Der Vf. hat in neuester Zeit aus Algier Regenwasser erhalten, in dem sich nicht die geringste Spur Ammoniak fand, während er früher im Nilwasser, welches in der Zeit der Überschwemmung gesammelt war, 0,07—1,2 mg Ammoniak im Liter fand. Es wäre aber ein Irrtum, anzunehmen, dass die meteorischen Wässer niemals ammoniakalisch seien, weil der Vf. in einer früheren Arbeit (1876) gezeigt hat, mit welcher Schnelligkeit die Wässer das Ammoniak unter dem Einflusse des Sonnenlichts verlieren. Die zwischen dem Sammeln des Wassers und der Ausführung der Analyse verlaufene Zeit ist daher auf das Resultat der letzteren von erheblichem Einfluss. Aber auch die Wärme wirkt ähnlich, was der Vf. aus seinen mehr als sechs Jahre lang fortgesetzten Versuchen entnimmt. Diese wurden regelmässig mit Regenwässern ausgeführt, die in Rouen gesammelt waren. Das Sammelgefäß für das Regenwasser und das Eudiometer waren vollständig gegen das Licht geschützt. Trotzdem zeigte sich stets, dass im heissesten Monat des Jahres, im Juli, die Wässer vollständig frei von Ammoniak waren. Der Vf. schreibt diesen Mangel an Ammoniak weniger einer Verflüchtigung desselben, als einer Absorption durch die in den Wässern enthaltene organische Substanz zu. Auch die Regenmenge übt einen Einfluss aus, indem sich stets zeigt, dass, je grösser diese ist, destomehr der Ammoniakgehalt herabsinkt. (C. r. 96. 259—60. [22.*] Januar.)

Berthelot, Beiträge zur Geschichte der Reaktionen zwischen Schwefel und Kohlenstoff, deren Oxyden und Salzen. Die Untersuchung der Explosionsprodukte des Schiesspulvers hat dem Vf. Gelegenheit gegeben, einige Beobachtungen über die Wechselwirkungen von Schwefel und Kohlenstoff, sowie von deren Oxyden und Salzen zu machen. Die Explosion wurde bald durch den elektrischen Funken, bald durch Glühhitze bewirkt. In beiden Fällen treten fremde Energien ins Spiel.

Schweflige Säure. Durch eine Reihe elektrischer Funken wird das schweflige saure Gas in Schwefelsäure und Schwefel zersetzt (BUFF und HOFMANN)



Wenn man das Gas in eine Röhre ohne Quecksilber einschliesst und Platinelektroden verwendet, so dauert es mehrere Stunden, um die Hälfte des Gases zu zersetzen, und bei einem gewissen Punkte hält die Zersetzung an, wie schon DEVILLE beobachtet hat. Es tritt kein freier Sauerstoff auf, aber ein Teil des Schwefels verbindet sich mit dem Platin, während der grössere Teil mit dem Schwefelsäureanhydrid eine eigentümliche, zähe Verbindung bildet, welche überdies noch eine gewisse Menge Schwefelsäuregas absorbiert.

Diese Verbindung ist ein intermediäres Produkt der Reaktion: da sie im umgekehrten Sinne zersetzbar ist, so begrenzt sie die Reaktion.

Kohlenoxyd. Das Kohlenoxyd zersetzt sich unter dem Einfluß des elektrischen Funkens und auch bei Weisglühhitze (DEVILLE) in Kohlenstoff und Kohlensäure:



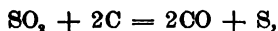
Aber die Reaktion geht nicht über einige Tausendstel hinaus. Der Vf. hat gefunden, daß sie schon bei lebhafter Rotglühhitze und selbst bei der Erweichungstemperatur des Glases beginnt. Der Kohlenstoff setzt sich an der Stelle an, wo das Porzellanrohr aus dem Ofen herausragt, so daß man nicht nötig hat, zu der „kalten und warmen“ Röhre von DEVILLE seine Zuflucht zu nehmen.

Besser noch läßt sich die Zersetzung beobachten, wenn man Bimssteinstücke in den rotglühenden Teil der Röhre bringt. In dem austretenden Gase lassen sich Spuren von Kohlensäure nachweisen. Trotz der unbedeutenden Größe dieser Reaktion ist sie doch von hoher Wichtigkeit, denn sie übt einen ebenso großen Einfluß wie die Dissociation der Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff bei der Reduktion der Metalloxyde und einer Menge anderer pyrogenen Reaktionen.

Schweflige Säure und Kohlenstoff. (Bäckerkohle, welche zuvor mehrere Stunden lang in einem Strome von trockenem Chlorgas zur Rotglut und dann in einem Stickstoffstrome abgekühlt war.) Arbeitet man mit einer Porzellanröhre bei Rotglut, so entstehen Kohlenoxyd, Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff nach folgenden Verhältnissen:



Dabei treten zugleich geringe Mengen sublimierter Schwefel auf. Alles dies erklärt sich, wenn man annimmt, daß der Kohlenstoff die schweflige Säure zersetzt:

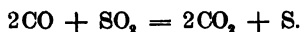


und daß der Schwefeldampf sich zum Teil mit dem Kohlenstoff und zum Teil mit dem Kohlenoxyd verbindet. Bei diesen Versuchen bedeckt sich die Kohle in der Röhre mit einer Art Ruß und erleidet eine bemerkbare Desaggregation, indem sie sich nach drei aufeinander rechtwinkligen Ebenen spaltet. Diese Erscheinung beruht wahrscheinlich auf einer Dissociation des Schwefelkohlenstoffs, welcher sich bei der Temperatur, bei der er entsteht, teilweise wieder zersetzt.

Kohlensäure und Schwefel. Beide Körper wurden bei zwei verschiedenen Temperaturen zur Einwirkung gebracht. Zuerst erhitze man den Schwefel in einer Glasretorte zum Sieden und leitete in dieselbe einen langsamen Strom trockener Kohlensäure. In diesem Falle soll sich Kohlenoxysulfid bilden, was aber, wie sich Vf. überzeugt hat, nicht stattfindet. Wahrscheinlich ist dieser Irrtum durch Spuren von Schwefelwasserstoff veranlaßt worden, welcher selbst in bestgereinigtem Schwefel immer enthalten ist und beim Erhitzen desselben frei wird. In Wirklichkeit ist der Schwefel bei Siedehitze ohne Einwirkung auf trockene Kohlensäure. Leitet man dagegen ein Gemenge von Kohlensäure und Schwefeldampf durch eine rotglühende Porzellanröhre, so findet eine geringe, aber deutlich nachweisbare Einwirkung statt. In der That enthält die entweichende Kohlensäure 2,5 Volumprocente eines Gases, welches aus 1 Vol. COS, 1 Vol. CO und 0,5 Vol. SO₂ bestand. Diese Bildung scheint nicht durch die Einwirkung der Kohlensäure auf den Schwefel, sondern durch die vorgängige Dissociation der Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff bewirkt zu werden.

Kohlenoxyd und schweflige Säure. Beide Gase wurden in gleichen Volumen gemischt und in eine Glasröhre eingeschlossen, welche mit zwei Platinelektroden versehen war. Nachdem man 2½ Stunden lang starke elektrische Funken hindurchschlagen ließ, hatte sich das Gasvolum um 19 p. c. vermindert; der Rest bestand aus 31 Volumprozenten SO₂, 30 Volumprozenten CO₂ und 20 Volumprozenten CO. Jedes Gas zersetzt sich auf eigene Rechnung. Der durch Dissociation der Kohlensäure freiwerdende Sauerstoff verbindet sich mit der schwefligen Säure zu Schwefelsäure; die schweflige Säure ihrerseits scheint hierbei beständiger zu sein, im Gegensatz zu der gewöhnlichen Annahme.

Schweflige Säure und Kohlenoxyd. Ein Gemenge beider Gase zu gleichen Volumen wurde langsam durch eine sehr enge rotglühende Porzellanröhre geleitet; das austretende Gas bestand im Mittel aus 47 SO₂, 9 CO₂, 44 CO; zuletzt aus 37 SO₂, 20 CO₂, 43 CO. Hierbei scheidet sich Schwefel ab; weder Kohlenoxysulfid noch Schwefelkohlenstoff entstehen in wahrnehmbarer Menge. Das Kohlenoxyd hat also die schweflige Säure reduziert:



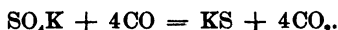
Allein die Reduktion bleibt unvollständig, was man nach den Ergebnissen der Versuche mit Kohlensäure voraussehen konnte.

Es wurden ferner 2 Vol. Kohlenoxyd und 1 Vol. schweflige Säure gemischt und das Gemenge in eine mit Platinelektroden versehene Glasröhre eingeschoben. Hierauf liefs man eine Reihe elektrischer Funken hindurchschlagen. Nach einer halben Stunde betrug die Verminderung des Gasvolums 14 p. c., und der Rest bestand aus 20 SO₂, 18 CO₂ und 48 CO. Nach zwei Stunden betrug die Gewichtsverminderung 28 p. c. Der Rest bestand aus 6 SO₂, 9 CO₂, 57 CO. Auch hier treten weder Kohlenoxysulfid noch Schwefelkohlenstoff auf. Es hat also auch in diesem Falle eine Reduktion der schwefligen Säure durch Kohlenoxyd stattgefunden, aber merkwürdigerweise ist eine gröfsere Menge der ersteren auf eigene Rechnung zersetzt worden, ohne dafs ihr Sauerstoff zur Oxydation des Kohlenoxydes gedient hat; derselbe hat sich vielmehr mit einem anderen Teil der schwefligen Säure zu Schwefelsäure verbunden, welche sich an den Glaswänden niederschlug. Als man den Versuch über Quecksilber wiederholte, war nach vier Stunden alle schweflige Säure verschwunden, und das Gas bestand aus 24 CO₂, 75 CO und 1 O. Die Schwefelsäure ist von Quecksilber unter Bildung von basischem Sulfat absorbiert worden.

Salze. Da alle alkalischen Oxydsalze des Schwefels bei Rotglühhitze in Sulfat und Sulfid umgewandelt werden, so hat der Vf. sein Augenmerk namentlich auf diese beiden, sowie auf das Kaliumcarbonat gerichtet, indem er sie bei Rotglühhitze auf Schwefel, Kohlenstoff und deren gasförmige Oxyde einwirken liefs. Die Salze waren in Schiffchen enthalten und wurden in Porzellanröhren erhitzt.

Kaliumsulfat und Kohlenensäure. Bei Rotglühhitze findet keine Einwirkung statt; bei höherer Temperatur wird man ohne Zweifel der Dissociation der Sulfate, welche BOUSSINGAULT beobachtet hat, Rechnung tragen müssen.

Kaliumsulfat und Kohlenoxyd. Bei lebhafter Rotglut wird das Sulfat in Sulfid oder vielmehr in ein Polysulfid umgewandelt, welches mit etwas Kohlenstoff gemischt ist; das austretende Gas ist ein Gemenge von Kohlenensäure und Kohlenoxyd. Die relative Menge des ersteren variiert zwischen $\frac{1}{5}$ und $\frac{1}{2}$, je nach der Schnelligkeit des Stromes und der Temperatur. Die Hauptreaktion ist:

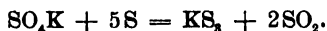


Außerdem hat sich auch eine Spur Carbonat gebildet.

Die reduzierende Wirkung des Kohlenstoffes auf Kaliumsulfat ist zu bekannt, deshalb hat sie der Vf. nicht näher untersucht.

Kaliumsulfat und schweflige Säure. Bei Rotglühhitze wirken beide nicht aufeinander ein.

Kaliumsulfat und Schwefel. Man kann Schwefel bei Gegenwart von Kaliumsulfat verdampfen, ohne dafs Reaktion eintritt, vorausgesetzt, dafs man Rotglühhitze nicht erreicht. In einer glühenden Porzellanröhre dagegen reduziert der Schwefel das Sulfat unter Bildung von Polysulfid und schwefliger Säure:



Diese Umwandlung ist niemals total. Sie scheint übrigens das letzte Glied einer Reihe von Umwandlungen zu sein, wobei die niederen Oxydsalze des Schwefels intervenieren, von denen man in der That Spuren findet, wenn man die Reaktion sehr vorsichtig leitet.

Die wohl bekannte *Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes auf Kaliumsulfat*, welches dadurch in Sulfid umgewandelt wird, kann man als die Summe der Einwirkungen des Schwefels und des Kohlenstoffes betrachten; es bilden sich dabei aber jedenfalls intermediäre Verbindungen, wie z. B. nach SCHÖNE Sulfocarbonat.

Schwefel und Kaliumcarbonat. Dies ist eine der best untersuchten Reaktionen. Bei Rotglühhitze giebt sie Sulfid, Sulfat und Kohlenensäure:



Allein dies sind nur die letzten Produkte successiver Umwandlungen; so tritt z. B. nach MITSCHERLICH bei 250° Hyposulfid auf.

Kohlenstoff und Kaliumcarbonat. Hierbei entsteht bekanntlich Kohlenoxyd und Kalium, doch nicht ohne Bildung sekundärer Produkte, z. B. von Acetylverbindungen. Die Dissociation des Kaliumcarbonates kommt hierbei übrigens mit ins Spiel (DEVILLE).

Kaliumcarbonat und schweflige Säure. Wenn das Gas rasch über das rotglühende Salz geleitet wird, so verwandelt es sich in Sulfat unter Bildung einer Spur Sulfid. Ist der Strom langsam, so vermehrt sich die Menge des letzteren.

Kohlenensäure und Kaliumsulfid. Es entstehen Sulfat, Polysulfid und etwas Carbonat. Metasulfid giebt dieselben Produkte. Wenn es für sich allein erhitzt wird, so verwandelt es sich glatt in Sulfat und schweflige Säure. In dem Strome eines Gases, selbst eines

unwirksamen, wie Stickstoff, beginnt es sich in entweichende schweflige Säure und neutrales Sulfid zu dissociieren, aus welch letzteren dann eine gewisse Menge Sulfid entsteht.

Kohlensäure und Kaliumpolysulfid. In einer rotglühenden Röhre sublimiert Schwefel und das entwickelte Gas enthält ungefähr 3 p. c. eines Gemenges von Kohlenoxyd, schwefliger Säure und Oxydsulfid. Dies ist dieselbe Reaktion, wie die des Schwefels auf Kohlensäure und erklärt sich durch Dissociation der letzteren. Ein wenig alkalisches Carbonat scheint aus dieser Dissociation hervorzugehen, indem der dadurch frei gewordene Sauerstoff mit der Kohlensäure zusammen wirkt, um den Schwefel zu verdrängen.

Aus diesen Thatsachen ergibt sich mehr als eine Konsequenz in bezug auf die Reaktionen bei der Explosion des Schießpulvers. Wenn z. B. Kaliumcarbonat in größerer Menge neben Schwefel auftritt, welcher von der Dissociation des gleichzeitig gebildeten Polysulfides herrührt, so ist es offenbar, daß diese beiden Salze nicht in der verbrennenden Substanz entstehen können. Dieser Schwefel müßte auch das Kaliumsulfat angreifen. Das Kohlenoxyd würde gleichfalls das Sulfat zerstören, wenn es sich an demselben Orte bildete, wenn es eine Zeit lang mit dem geschmolzenen Salze in Berührung blieb. Man sieht hieraus, daß der mehr oder weniger homogene Charakter des anfänglichen Gemenges, die längere oder kürzere Dauer der Verbrennung und die verschiedene Geschwindigkeit der Abkühlung von Einfluss auf die Natur der letzten Produkte sein müssen und zwar innerhalb sehr weiter Grenzen. (C. r. 96. 298—304. [29.*] Januar.)

Berthelot und Vieille, Über den Selenstickstoff. Die Vf. erhielten von VERNEUIL eine Probe dieser explosiven Substanz und bestimmten die bei der Explosion entwickelte Wärmemenge, indem sie dabei ebenso wie mit dem Schwefelstickstoffe verfahren:

NSe_2 (93 g) = $\text{N} + \text{Se}_2$: +42,9 und +42,4; im Mittel +42,6 cal.

Für konstanten Druck würde man +42,3 cal erhalten.

Der Selenstickstoff wird also unter Absorption von Wärme (−42,3 cal) gebildet, ebenso wie der Schwefelstickstoff (−31,9 cal) und das Stickoxyd (−21,6 cal); die absorbierte Wärme wächst mit dem Äquivalente. (C. r. 96. 213—14. [22.*] Jan.)

G. Christel, Bildung von Glaubersalz in Mauerziegeln. Der Vf. hat Gelegenheit gehabt, an verschiedenen Gebäuden, welche in sogen. Rohbau (nicht abgeputzte Ziegel) ausgeführt waren, die Bildung weit ausgedehnter weißer Überzüge zu beobachten, welche aus ausgewittertem Krystallmehle von Natriumsulfat bestanden. Die Entstehungsursache dieses Überzuges glaubt er in einem Gehalte des zu den Ziegeln angewendeten Thones an Eisenkies nebst Resten von kiesel-saurem Natron zu erblicken; doch sind auch andere Bildungsweisen des Salzes nicht ausgeschlossen. (Arch. Pharm. [3.] 21. 39—40. Ende Jan. Düsseldorf.)

L. F. Nilson, Über die Krystallform, die spezifische Wärme und die Wertigkeit des Thoriums. Durch mikroskopische Untersuchungen hat Vf. festgestellt, daß die Krystalle Verbindungen eines regulären Oktaeders und Tetraeders sind. Die Dichte des Metalles wurde im Mittel gleich 11,099 cal gefunden, das Atomvolum gleich 20,94 und die spez. Wärme gleich 0,027 57 cal, woraus sich die Atomwärme (für Th = 232,4) im Mittel gleich 6,41 cal berechnet. Hiernach scheint es erwiesen, daß das Thorium zu den vierwertigen Elementen gehört. (C. r. 96. 346—47. [29.*] Jan.)

Alex. Gorgeu, Über das Mangansulfid. Dieses Salz besitzt, je nachdem es bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° bereitet wird, einen verschiedenen Wassergehalt. Im ersten Falle enthält es $3\text{H}_2\text{O}$ und seine Krystalle gehören dem monoklinen Systeme an; im zweiten Falle $1\text{H}_2\text{O}$, und die Krystalle sind rhombisch. Der Vf. beschreibt die Darstellung und Eigenschaften beider Salze. Beim Glühen an der Luft zersetzen sie sich unter Entwicklung von schwefliger Säure zu Mangansulfat, Mangansulfid und Manganoxydul. (C. r. 96. 341—43. [29.*] Jan.)

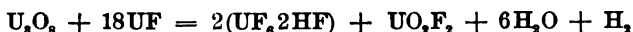
A. Gorgeu, Über einige Verbindungen des Mangansulfites mit den alkalischen Sulfiten. Der Vf. hat folgende Doppelsalze dargestellt:

1. Kaliummangansulfid, $\text{KO}_2\text{SO}_3 + \text{MnO}_2\text{SO}_3$ und $\text{KO}_2\text{SO}_3 + 2(\text{MnO}_2\text{SO}_3)$
2. Ammoniummangansulfid, $\text{NH}_4\text{HO}_2\text{SO}_3 + \text{MnO}_2\text{SO}_3$
3. Natriummangansulfid, $\text{NaO}_2\text{SO}_3 + \text{MnO}_2\text{SO}_3 + \text{HO}$ u. $\text{NaO}_2\text{SO}_3 + 4(\text{MnO}_2\text{SO}_3)$.

(C. r. 96. 376—79. [5.*] Februar.)

A. Smithells, Über Fluorverbindungen des Urans. Nachdem BERZELIUS das Uranoxyfluorid dargestellt hatte, sind die Fluorverbindungen des Urans von CARRINGTON BOLTON und neuerlich von DITTE studiert worden. Da die bis jetzt erhaltenen Resultate noch unvollständig sind, so hat Vf. sich von neuem mit dem Gegenstande beschäftigt. Das grüne Uranosouranoxyd, U_3O_8 , giebt bei der Behandlung mit wässriger Fluorwasserstoffsäure ein voluminöses grünes Pulver und eine hellgelbe Lösung. Jenes wurde übereinstimmend mit BOLTON als das Uranfluorid, UF_4 , erkannt, während die gelbe Lö-

sung beim Abdampfen UO_2F_2 hinterließ. DITTE giebt dem grünen Pulver die Formel UO_2F_2 und der Substanz in der gelben Lösung $\text{UF}_6 + 8\text{HF}$. Er stellt für die Reaktion die Gleichung:



auf. Hiernach müßten 100 g U_3O_8 2,61 Wasserstoff geben, was nach des Vf.s Untersuchungen nicht der Fall ist. Wenn UF_6 in einem geschlossenen Tiegel erhitzt wird, so entsteht ein weißes Sublimat. Läßt man den Tiegel einige Minuten erkalten und beseitigt das Sublimat, so bildet sich beim abermaligen Erhitzen ein neues Sublimat, bis zuletzt nur UO_2 im Tiegel zurückbleibt. Dieses Sublimat ist isomer mit dem in der gelben Lösung enthaltenen Körper, weshalb ihn der Vf. α -Uranoxyfluorid, UO_2F_2 , nennt. Er hat auch die Darstellung der neuen, von DITTE durch Schmelzen von U_3O_8 mit einem alkalischen Fluorid erhaltenen Verbindungen versucht, welche letzterer er die Formeln:



giebt. Hierdurch hat er die Ansicht gewonnen, daß diese Verbindungen nicht existieren und daß bei DITTE's Verfahren nur Fluoxyuranate entstehen. (Chem. N. 47. 44. 26. [18.] Jan. London, Chem. Soc.)

Kleine Mitteilungen.

Bleiproduktion der Welt im Jahre 1881.

Spanische Produktion circa	120 000 t	Griechische Produktion circa	9 000 t
Deutsche " "	90 000 t	Belgische " "	8 000 t
Englische " "	67 000 t	Österreichische " "	6 000 t
Französische " "	15 000 t	Russische " "	1 500 t
Italienische " "	10 000 t	Europäische " "	circa 326 500 t

Die Vereinigten Staaten erzeugten 110 000 t. Da die Ausbeute in Mexiko, Südamerika, Canada und Australien etc. klein ist, kann man mit einiger Sicherheit annehmen, daß die Erde totaliter rund 450 000 t Blei hervorbringt. China, aller Annahme nach Produzent von ziemlicher Bedeutung und gleichzeitig starker Konsument, sowie Japan, sind Mangels zuverlässiger Angaben in dieser Zusammenstellung unberücksichtigt gelassen. (Chemiker-Ztg. 6. 49; Österr. Ztschr. 31. 57.)

Oxalsäure zur Gewinnung von Alkaloiden, nach ALLESSANDRI. *Cascarillin*. Man maceriert gröblich gepulverte Cascarillrinde mit einer 3-prozentigen wässrigen Oxalsäurelösung, schließlic bis 140° F. erwärmend. Der abfiltrierte Auszug wird mit Ammoniak neutralisiert und auf zwei Drittel des Volums verdampft. Beim Abkühlen bildet sich zuweilen ein Absatz. Die davon abfiltrierte Flüssigkeit wird mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abgegossen und größtenteils abdestilliert. Den Rest läßt man in einem Luftstrome freiwillig verdunsten, wobei das Cascarillin rein weiß zurückbleibt. Der übergegangene Äther enthält etwas flüchtiges Öl. Das Cascarillin hat folgende Eigenschaften: es krystallisiert, löst sich in warmem Wasser, leicht in kaltem Alkohol und Äther, schwer in Benzin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es kirschrot, die Färbung geht durch Grünviolett in Grün über. Salzsäure bewirkt rosenrote Färbung, später violett, grün und himmelblau. Salpetersäure zersetzt Cascarillin nicht. Es löst sich in allen nicht zu sehr verdünnten Säuren und giebt mit einigen krystallisierbaren Verbindungen. Die wässrige Lösung ist sehr bitter, die neutrale salzsaure Verbindung wird durch Tannin in grünlich grauen Flocken gefällt. Jodtinktur macht sie trübe. In der Hitze schmilzt das Carcarillin mit Verbreitung aromatischer Dämpfe mit Kalihydrat entwickelt es Ammoniak.

Veratrin. Der gequetschte Sabadillsamen wird mit 3-prozentiger Oxalsäurelösung ausgezogen und der Auszug mit Ammoniak neutralisiert. Der nach einiger Zeit sich bildende Niederschlag wird mit kaltem Alkohol behandelt, wobei eine harzartige, in heißem Alkohol lösliche Substanz und oxalsaurer Kalk ungelöst bleiben. Die alkoholische Lösung giebt beim Verdunsten ein fast reines Veratrin, welches durch Auflösen in Äther etc. gereinigt wird.

Morphin. Man bestimmt den Gehalt desselben im Opium, indem man 5 g desselben mit 80 ccm 3-prozentiger Oxalsäurelösung durch Verdrängung auszieht, dann noch 20 ccm der Lösung nachgießt und das Perkolat in zwei gleiche Teile teilt. Beide werden mit Barytwasser neutralisiert, die dadurch entstehenden Niederschläge abfiltriert und mit schwachem Alkohol gewaschen.

Nachdem sie fast trocken sind, schüttelt man den einen mit 90-prozentigem Alkohol, den anderen mit Äther oder Chloroform. Die ätherische Lösung giebt beim Verdunsten das Narcotin, die alkoholische das Morphin und die anderen Alkaloide des Opiums.

Chinin und Cinchonin. Bestimmung derselben in den Chinarinden. Ein durch Verdrängen mit 3-prozentiger Oxalsäurelösung bereiteter Auszug von 5—10 g der zu prüfenden Rinde wird in zwei gleiche Teile geteilt und jeder Teil mit Ammoniak gefällt.

Die Niederschläge läßt man absetzen, gießt die überstehende Flüssigkeit möglichst ab und bringt sie, jeden für sich, in eine mit Hahn versehene Bürette. Dann wird auf den einen Niederschlag Ghloroform, auf den anderen Äther gegossen, gut durchgeschüttelt, nach Sonderung der Flüssigkeiten durch Öffnen des Hahns die wässrige Flüssigkeit unter dem Äther weg abgelassen, aus der anderen Bürette aber das Chloroform unter der wässrigen Lösung weggenommen. Die ätherische Lösung aus der ersten Bürette wird ausgegossen, und beide Lösungen werden zum Verdunsten hingestellt. Der Rückstand vom Äther giebt den Chinin-, vom Chloroform den Cinchonin-gehalt incl. der anderen Chinsalkaloide.

Columbin. Der mit Oxalsäure bereitete Aufguss der Columbowurzel giebt selbst nach der Konzentration mit Ammoniak keinen Niederschlag. Wird er aber mit Äther ausgeschüttelt, so giebt dieser beim Verdunsten reines weißes Columbin. Die nach Entfernung des Columbins mittels Äther mit Ammoniak in Verbindung gebliebene Columbosäure läßt sich durch Essigsäure abscheiden.

Um das andere Alkaloid der Columbowurzel, das Berberin, zu erhalten, kann man folgendermaßen verfahren: Der oxalsäure Auszug der Wurzel wird mit Baryt gefällt. Der entstandene Niederschlag ist wesentlich columbosaurer Baryt. Nachdem noch oxalsaurer Baryt sich ausgeschieden hat, und der Überschuß des Baryts durch Kohlensäure gefällt worden, zieht man das Columbin mit Äther aus, die davon getrennte Flüssigkeit wird zur Trockne gebracht und aus dem Rückstande das Berberin mit Alkohol aufgenommen, bei dessen Verdunsten es in gelben Krystallnadeln hinterbleibt. (The Pharm. Journ. and Transact. [3.] No. 623; Pharm. Ztschr. f. Rußl. 21. 987—89. 1882.)

Saure Reaktion mancher Papiersorten, von HÄRLIN. FREICHTINGER hatte vor einiger Zeit in DINGLEY's polytechnischem Journal auf die häufige, stark saure Reaktion mancher Papiersorten hingewiesen, als deren Ursache freie Schwefelsäure bezeichnet und auf die möglichen Nachteile einer solchen Verunreinigung, speziell die vielleicht mit der Zeit auf solchem Papier eintretende Zerstörung der Tintenschrift aufmerksam gemacht. Nun erörtert aber an gleichem Orte der Vf. den Grund dieser Reaktion näher. Es geschieht nämlich die sogen. Harzleimung des Papiers unter Anwendung schwefelsaurer Thonerde, von welcher letzterer hartes Fabrikationswasser einen ziemlichen Überschuß verlangt, so daß eine gewisse Menge davon im Papier verbleibt und diesem eine saure Reaktion erteilt, ohne daß darum von freier Schwefelsäure die Rede wäre. Es sind darum auch die Schlüsse, welche FREICHTINGER auf diesen vermuteten Schwefelsäuregehalt gebaut hatte, hinfällig. (Ind.-Bl. 20. 38.)

Neue Elfenbeinimitation. Einer der Nachteile des Celluloids besteht bekanntlich in seiner Leichtentzündlichkeit bei Berührung mit einer Flamme. Ein feuerfesteres Elfenbeinsurrogat soll folgendermaßen erhalten werden: Es wird eine Lösung von 200 Tln. Casein in 50 Tln. Ammoniak und 400 Tln. Wasser oder von 150 Tln. Albumin in 400 Tln. Wasser bereitet. Zu dieser Lösung werden 240 Tle. gebrannter Kalk, 150 Tle. essigsäure Thonerde, 50 Tle. Alaun, 1200 Tle. schwefelsaurer Kalk und 100 Tle. Öl gesetzt. Das Öl wird zuletzt eingerührt. Für dunkle Objekte nimmt man anstatt der essigsäuren Thonerde 75—100 Tle. Tannin. Die Mischung wird gut zusammengeknetet und durch Passieren von Walzen in Platten von der gewünschten Form gebracht. Letztere werden entweder getrocknet und in vorher erhitzten Metallformen gepreßt oder in sehr feines Pulver verwandelt, welches darauf in erhitzten Formen einem starken Drucke ausgesetzt wird. Später werden die Gegenstände in ein Bad aus 100 Tln. Wasser, 6 Tln. weißem Leim und 10 Tln. Phosphorsäure getaucht, schließlich getrocknet, poliert und mit Schellack gefirmt. (Boston Journ. of Chem. 1882. 137; Ind.-Bl. 20. 38.)

Über weitere Anwendung des Aluminiumpalmitates, von CARL LIEBER. Das Aluminiumpalmitat, wenn es mehr Thonerde enthält, als zum neutralen Salze erforderlich, also basisch ist, besitzt die Eigenschaft des neutralen Salzes, ätherische oder fette Öle zu verdicken, in sehr erhöhtem Maße; so werden beispielsweise 20 Teile Benzin von nur 1 Teil basischen Aluminiumpalmitates noch so verdickt, daß die Lösung kaum mehr fließt, und geschieht diese Verdickung in kurzer Zeit ohne Anwendung von Wärme. Auch fettere Öle, wie das sogen. Vulkanöl und dergl., werden mit sehr geringen Mengen von basischem Aluminiumpalmitat in feste Fette verwandelt.

Infolge dieser Eigenschaft ist das basische Aluminiumpalmitat neuerdings für die sogen. chemische Wäsehe und dann auch für die Schmiermittelfabrikation von großer Bedeutung ge-

worden. Im ersteren Falle erleichtert es die Anwendung des Benzins als Reinigungsmittel, verhindert aber seine schnelle Verflüchtigung und verringert die Feuergefährlichkeit. Im zweiten Falle giebt es ein vorzügliches Mittel ab, um leicht flüssige Schmieröle mit geringen Kosten und ohne jeglichen Nachteil für ihre schmierenden Eigenschaften in feste Schmierstoffe zu verwandeln. (Pol. J. 246. 155. Okt. 1882. Kaiserslautern.)

Über Anilinschwarz, von C. KOEHLIN. Die Ursache des Grünwerdens von Anilinschwarz ist nach dem Vf. die niedrige Temperatur bei seiner Bildung. Ein Anilinschwarz, welches bei einer über 70° liegenden Temperatur sich entwickelt hat, wird nicht grün, gleichgültig, welches das angewandte Metallsalz war, wenn nur die Menge des letzteren und die Dauer der Einwirkung genügend war. Die Wirkung der Wärme sieht man am besten bei dem Verfahren von LAUTH, dem Färben mit Manganoxyd in Anilinfärbung. Arbeitet man in der Kälte, so erhält man ein grün werdendes Schwarz, ebenso bei 50°: zwischen 50 und 60° zeigt das Schwarz noch geringe Veränderung, während das bei 75 bis 100° gebildete gar keine Veränderung wahrnehmen läßt. Beim Färben nach LAUTH's Systeme schwärzen sich die Anilinfärbungen rasch und dunkeln die Farben ab, welche auf dem Manganbraun existieren können. Dieser Übelstand läßt sich beseitigen, wenn man dem Anilin $\frac{1}{20}$ seines Gewichtes Naphthylamin zusetzt und in sehr verdünnten Lösungen operiert, z. B. auf 1 l 2—4 g schwefelsaures Alkaloid und 20 g Leicome oder geröstete Stärke. Dies Verfahren ist wohl das rascheste und billigste und greift die Pflanzefaser am wenigsten an. Bei Anwendung von chromsaurem Kali statt Manganoxyd imprägniert man zuerst mit Anilinfärbung und taucht dann in gesättigte kochende Chromatlösung (400 g auf 1 l). Es entsteht sofort ein nicht grün werdendes Schwarz. (Färberei-Musterztg. 1882. 251; D. Ind.-Ztg. 24. 47; vergl. auch C.-Bl. 1877. 254.)

Reinigung von fauligem Abflusswasser aller Art durch Zuführung von Luft beim Herabrieseln an einem Drahtnetz, von J. KÖNIG. Die Abflusswässer aus Schlachthäusern, Fabriken, Färbereien, Bierbrauereien etc., überhaupt aus solchen Fabriken und Etablissements, welche organische Stoffe verarbeiten und ablassen, bieten nicht selten Gegenstand der Klage, weil sie bei mäßigem Laufe üblen Geruch verbreiten, Bäche und Flüsse verunreinigen und für Fischzucht, Viehtränke, Berieselung u. s. f. unbrauchbar machen. Diese Übelstände werden durchweg hervorgerufen:

1. Durch einen hohen Gehalt des Wassers an suspendierten organischen Stoffen oder Schlammteilchen aller Art, wozu bei den Färbereiabflusswässern noch Farbstoff hinzutritt. — 2. Durch übelriechende Fäulnisprodukte (Schwefelwasserstoff, Schwefel- oder sonstige reduzierte Verbindungen). — 3. Durch Mangel oder vollständiges Fehlen des Sauerstoffes.

Die Art und Weise der Reinigung wird sich ganz nach lokalen Verhältnissen und Bedürfnissen richten müssen. Am üblichsten sind folgende Reinigungsmethoden:

1. Zur Entfernung der suspendierten organischen Stoffe läßt man die Abflusswässer eine Reihe gut und zweckmäßig angelegter Klärteiche passieren, in denen die Schlammteilchen zu Boden sinken. Um diesen Prozeß zu beschleunigen, setzt man je nach der Beschaffenheit des Wassers chemische Fällungsmittel zu; am meisten wird Kalkmilch benutzt, welche durch Bildung von kohlensaurem Kalk die organischen Teilchen mit niederreißt.

2. Ein Teil dieser Abflusswässer wird entweder direkt oder nach vorheriger Reinigung in Klärteichen zur Berieselung der Wiesen benutzt.

3. In anderen Fällen läßt man das faulige Wasser an Grädierverken herunterrieseln oder filtriert es durch eine passende, unten mit Abflusdrainröhren versehene Filterschicht von Koks, Sand etc.

Das Wesen aller dieser Reinigungsmethoden besteht darin: einmal die suspendierten organischen Schlammteilchen aus dem Wasser zu entfernen und dann den Wässern Luft zuzuführen, zur Oxydation der Fäulnisstoffe.

Man begegnet häufig der Ansicht, daß ein schmutziges Wasser als gereinigt angesehen werden kann, wenn es nach dem Durchgange durch eine Filterschicht mehr oder weniger klar und geruchlos abfließt. Das ist aber häufig ganz irrig. Nicht die suspendierten Schlammstoffe als solche sind die gefährlichsten Bestandteile derartiger Wässer, sondern die gelösten Fäulnisstoffe. Das Hauptaugenmerk muß vielmehr bei allen Reinigungsvorrichtungen darauf gerichtet werden, daß das Wasser wieder vollständig mit Sauerstoff gesättigt, gleichsam aufgefrischt wird.

Die beste derartige Reinigungsvorrichtung ist, wie schon von Alters her bekannt, die: derartige Wässer über Wiesen zu leiten. Mit der reinigenden Wirkung des Wassers ist dann gleichzeitig noch eine Düngung der Wiesen verbunden. Die Benutzung derartiger Abflusswässer zur Berieselung von Wiesen hat aber ihre Grenzen. Einerseits ist dieselbe bei solchem Wasser, welches sehr viel organische Schlammstoffe enthält, wie bei Strohpapierfabriken, oder dessen Schlammstoffe, wie bei Holzpapierfabriken etc., von sehr fraglichem Düngwerte sind, nicht möglich, weil alsdann der Boden mit der Zeit total verschlammten und versauern würde, andererseits gehört hierzu ein großer Komplex von Wiesen, der nicht überall zu gebote steht. Alsdann sind Städte

und Fabriken gezwungen, andere Reinigungsvorrichtungen zu treffen und es ist einleuchtend, daß dasjenige das zweckmäßigste sein wird, welches im Prinzip und in der Einfachheit der Ausführung dem der Bodenberieselung am nächsten kommt. Eine Klärung des Wassers in Klärteichen und nachfolgende Filtration reicht nicht aus, es muß unbedingt die Luftsättigung hinzukommen. Als unpraktisch hat sich erwiesen, in das betreffende Wasser Luft einzuleiten oder einzupressen, denn hierdurch wird weder vollständige Sättigung mit Sauerstoff, noch Oxydation der Fäulnisstoffe erreicht.

Dagegen werden letztere beiden Zwecke in überraschender Weise erreicht, wenn man derartige Wasser in äußerst feinem Strahle oder in einer äußerst dünnen Schicht an der Luft ausbreitet. Sehr gut erzielt man dies mit Gradierwerken. Doch sind deren Anlagekosten recht bedeutend.

Vf. hat daher Versuche über die Reinigung derartiger Abflusswässer durch Herabrieseln an einem Drahtnetze angestellt. Hierbei findet eine sehr große Ausbreitung des Wassers statt, und dadurch, daß die Luft auf beiden Seiten der dünnen Schicht einwirken kann und letztere an den Querdraht fortwährend gebrochen wird, kommt jedes kleinste Wasserteilchen wiederholt mit Luft in Berührung und ist die Wirkung eine äußerst intensive. Zu den Versuchen diente ein ca. $3\frac{1}{2}$ m hohes, stark verzinttes Drahtnetz, welches unter einem stumpfen Winkel mehrmals hin und her gebogen war, um die wirkende Oberfläche thunlichst zu vergrößern. Zum Rieseln wurde Brunnenwasser unter Zusatz von Abflusswasser aus einer Strohfabrik, sowie unter Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser benutzt. Als Beispiel diene ein Versuch.

Das Wasser enthält pro Liter:

	Vor dem Herabrieseln	Nach dem Herabrieseln
An Sauerstoff	3,0 ccm	9,0 ccm
An Schwefelwasserstoff	20,4 mg	0,9 mg
Vorhandene, resp. gebildete Schwefelsäure	48,6 mg	72,0 mg.

Man sieht also, daß in der That die Oxydation eine recht lebhafte ist. Ferner wurde konstatiert, daß Wasser, welches einen fauligen Geruch hatte, denselben durch das Herabrieseln verlor. Es sind also die Wirkungen des Rieselns am Drahtnetze ganz gleich denen auf einer Wiese, nur ungleich energischer und vollkommener. Die Fäulnisprodukte aller Art, organische Stoffe, sowie Schwefelwasserstoffe werden oxydiert und wird das Wasser mit Sauerstoff gesättigt.

Das zuerst in zweckmäßigen Klärteichen von den suspendierten Stoffen gereinigte, dann durch Herabrieseln am Drahtnetze von den Fäulnisprodukten gereinigte und gleichzeitig mit Sauerstoff gesättigte, gleichsam wieder aufgefrischte Wasser kann getrost in Bäche und Flüsse abgelassen werden, ohne daß es zu weiterem Schaden Veranlassung giebt.

Was die praktische Verwendung vorstehenden Verfahrens anbelangt, so ist zu bemerken, daß ein an organischen Schlammstoffen reiches Wasser vorher in Klärteichen gereinigt werden muß. Enthält ein Wasser nur geringe Mengen suspendierter organischer Substanz, so kann es direkt zur Lüftung benutzt werden, andererseits läßt sich leicht oben am Drahtnetze ein trichterförmiger Aufsatz anbringen, der mit feinen, den Maschen entsprechenden Löchern versehen ist und mit einer zweckmäßigen Filtriermasse (Koks, Sand, Holzkohle etc.) gefüllt wird.

Die Höhe des anzuwendenden Drahtnetzes richtet sich ganz nach der Beschaffenheit des Abflusswassers, je größer der Gehalt an Fäulnisstoffen ist, desto höher muß es sein, bei einem Gehalte von 20 mg Schwefelwasserstoff pro Liter genügt eine Höhe von 4—5 m. Die Breite des anzuwendenden Drahtgeflechtes, welches zwischen Holz- oder Eisenständern aufgespannt wird, ist abhängig von der Menge des Abflusswassers, und sei bemerkt, daß an einem Drahtnetze von 50 cm Breite ca. 6—7 l pro Minute herunterrieseln können, um die erwähnten Wirkungen zu erzielen. (Landw. Jahrbücher; Pharm. Centralt. 24. 40—41.)

Unterscheidung der verschiedenen Stärkearten mittels des Quellungsverfahrens, von W. H. SYMONS. Die Eigenschaft der verschiedenen Stärkearten, zum Aufquellen in Wasser bestimmte Temperaturgrade zu erfordern, von denen sich in manchen Fällen Schlüsse auf die Abstammung ziehen lassen, ist bereits praktisch verwertet worden, speziell für Marantastärke, doch steht der Anwendung der Methode die Schwierigkeit der genauen Beibehaltung der bestimmten Temperatur im Wege, weshalb Vf. vorschlägt, das Quellen der Stärke anstatt bei einer bestimmten Temperatur, in alkalischen Lösungen von bestimmtem Prozentgehalte zu beobachten. Am geeignetsten erwies sich Ätznatron in Lösungen von 0,5 bis 1,5 p. c.; zum Zwecke der Untersuchung wird je 0,1 g Stärke mit 1 ccm der verschiedenen starken Lösungen zusammengebracht und nach zehn Minuten langem Stehen und öfterem Umschütteln unter dem Mikroskope beobachtet. Man bemerkt hierbei, daß bei einem bestimmten Gehalte der Alkalilösung nur we-

nige Körner gequollen sind, bei einem weiteren die Mehrzahl und bei einem noch höheren endlich alle. Das Resultat der Untersuchungen veranschaulicht folgende Tabelle, wobei durch die Zahlen in der ersten Rubrik die Stärkekörner nach der Grösse geordnet sind.

Reihenfolge nach der Grösse		Wenige Körner gequollen bei	Mehrzahl gequollen bei	Alle gequollen bei
2	Kartoffel	0,6 p. c. NaHO	0,7 p. c. NaHO	0,8 p. c. NaHO
8	Hafer	0,6	0,8	1,0
4	Natal	0,7	0,8	1,0
1	Tous-les-mois	0,7	0,9	1,0
5	Weizen	0,7	0,9	1,0
4	Bermuda	0,8	0,9	1,1
3	Sago	0,8	0,9	1,1
6	Mais	0,8	1,0	1,1
7	Cassava	0,8	1,0	1,1
4	St. Vincent	0,9	1,0	1,2
9	Reis	1,0	1,1	1,3.

Mit Ausnahme von Hafer- und Cassavastärke, die ihren Platz tauschen, erhält man dieselbe Reihenfolge, wenn die Stärkearten nach der zur Quellung erforderlichen Temperatur geordnet werden; doch scheint das Verfahren mit Natronlauge den Vorzug zu verdienen, das keine spezielle Übung erfordert, wie die Beobachtung der zum Quellen der Stärke erforderlichen Temperaturen. (The Pharm. Journ. and Transact. [3.] Nr. 638. 237; Arch. Pharm. [3.] 21. 73 bis 74. Januar.)

Benutzung von Aragonit in der Mineralwasserfabrikation, von C. MÖNCH. Der im Jahre 1866 durch den Krieg erschwerte Bezug von Magnesit veranlaßte den Vf., ein anderes Mittel zur Entwicklung von Kohlensäure zu suchen; als am geeignetsten fand er den in Thüringen vorkommenden Dolomit und Aragonit; derselbe wird seit 16 Jahren von ihm ausschließlich verwendet. Zur Zersetzung von 100 Tln. Aragonit sind ca. 97 Tle. Schwefelsäure von 66 p. c. erforderlich; um aber den Entwickler zu schonen, läßt Vf. 10 kg gemahlenen Aragonit mit 10 kg heißem Wasser in denselben füllen und 7,5 kg Schwefelsäure hinzufüllen. Die Entwicklung ist eine sehr ruhige, wenn das Rührseil langsam bewegt wird; nachdem die Entwicklung aufgehört hat, läßt er noch 10 kg heißes Wasser nachgießen und den letzten, sehr bedeutenden Rest Kohlensäure ausrühren. Für die Fabrikanten, welche nicht auf schwefelsaure Magnesia arbeiten, ist die Anwendung des Aragonits insofern von Vorteil, als derselbe bei gleicher Ausbeute von Kohlensäure (44 p. c.) viel billiger ist; die Kohlensäure ist von ganz vorzüglicher Reinheit; ein einmaliges Waschen mit Soda genügt. Der Entwickler wird niemals durch Erhärten der Masse außer Betrieb gesetzt und die Entwicklung kann jederzeit ohne Nachteil unterbrochen werden. (Korrespondenzbl. d. Ver. deutsch. Mineralw.-Fabrikanten 1883. 13.)

Inhalt: Alessandri, Oxalsäure zur Gewinn. von Alkaloiden 172. — Berthelot, Metasulfite 162; Geschichte der Reaktionen zwischen Schwefel und Kohlenstoff, deren Oxyden und Salzen 168. — Berthelot, und Vieille, Selenstickstoff 171. — Bleiproduktion der Welt 172. — Casamajor, P., Bereitung von Asbestfiltern 161. — Christel, G., Bild. von Glaubersalz in Mauerziegeln 171. — Elfenbeinimitation 173. — Gal, H., Durchgang alkoh. Flüssigk. d. poröse Körper 164. — Gorgeu, A., Mangansulfid 171; Verbb. d. Mangansulfites mit den alkal. Sulfiten 171. — Härlin, Saure Reaktion mancher Papiersorten 173. — Houzeau, A., Gehalt des Regenwassers an Ammoniak 168. — Isambert, Dämpfe d. Carbamides 164. — Koechlin, C., Anilinschwarz 174. — König, J., Reinigung von Abfallwasser 174. — Lieber, C., Anwend. des Aluminiumpalmitates 173. — Menschutkin, N., Verdräng. der Basen in neutr. Salzen 164. — Mönch, C., Benutzung von Aragonit in der Mineralwasserfabrik. 176. — Nicol, W. W. J., Volumänder. b. Mischen von Salzlös. 164. — Nilson, L. F., Thorium 171. — Ostwald, W., Chem. Dynamik 161. — Shenstone, W. A., Liebig'scher Kühlapp. 161. — Smithells, Fluorverbb. des Urans 171. — Symons, W. H., Unterscheid. d. verschied. Stärkearten mittels d. Quellungsverfahrens 175.

Gesucht ein technischer Leiter für eine Ultramarinfabrik. Kapital-Einschuß erwünscht. Offerten unter Hc. 0872 an Haasenstein & Vogler in Hamburg.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

» Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

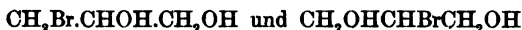
Wochenbericht.

HARVARD
COLLEGE
LIBRARY

4. Organische Chemie.

Henry B. Hill und Charles F. Mabery, Über *Tetrabrompropionsäuren*. (Amer. Chem. Journ.; Chem. N. 47. 40–44. 26. Jan.; Centralbl. 1881. 615.)

V. H. Velej, Über ein *Bromhydrin aus Glycerin*. Die Bromhydrine des Glycerins haben bis jetzt nur geringe Beachtung gefunden; durch Einwirkung von Phosphortri- oder -pentabromid auf Glycerin erhielten **BERTHELOT** und **DE LUCA** (56. 682) ein Bromhydrin (Siedep. 180° bei 10 mm) und andere Produkte. Durch direkte Addition von Brom zu Allylalkohol stellten **MÜNDER** und **TOLLENS** (Ann. Chem. Pharm. 167. 224) ein Dibromhydrin, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHCHBr} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, dar. Seit einigen Jahren ist Vf. mit der Untersuchung über die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Glycerin beschäftigt; da er die Fortsetzung dieser Arbeit aufgeben mußte, so teilt Vf. die bisher erhaltenen Resultate mit. Trockne Bromwasserstoffsäure wurde in Glycerin geleitet, welches über Schwefelsäure einige Monate lang gestanden hatte. Nach vollständiger Sättigung wurde das Rohprodukt mit einer konzentrierten Kalilösung gewaschen und schließlich unter vermindertem Drucke destilliert. Nach einigen Rektifikationen erhielt man ein Monobromhydrin, $\text{C}_3\text{H}_5\text{BrO}_2$, in reinem Zustande. Dasselbe bildet eine neutrale ölige Flüssigkeit vom Sdpt. 160° bei 60 mm Druck, besitzt einen aromatischen Geruch, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther; es erstarrt noch nicht bei -15°C ., spez. Gewicht 1,717, verglichen mit Wasser von 4°C . Vor der vollständigen Reinigung zeigt es eine stark grüne Fluoreszenz und bewahrt dieselbe mehrere Monate lang. Bei der Oxydation durch Chromsäuremischung verwandelt es sich in Bromessigsäure und geht durch naszierenden Wasserstoff in einen Glykol mit C_2 über. Hiernach könnte ihm eine der beiden Formeln:



zukommen; das Rohprodukt aber, welches durch Einwirkung von Natriumamalgam und einen großen Überschuss von Wasser auf das Bromhydrin erhalten wurde, enthielt nur Akrolein. (Chem. N. 47. 39. 26. Jan.)

Heinr. Kiliani, Über *Saccharin und Saccharinsäure*. Darstellung von Saccharin. Bildung von freier Saccharinsäure aus Saccharin und saccharinsäuren Salzen. Salze der Saccharinsäure. Oxydation des Saccharins durch konzentrierte Salpetersäure. (Ber. Chem. Ges. 15. 2953–60. 8. Jan. [25. Nov. 1882.] München.)

C. F. Cross und E. J. Bevan, Beiträge zur Chemie der Bastfaser. Die Bildung des Hokes. Die Konstitution der Lignose. (Journ. Chem. Soc. 43. 18–21; C.-Bl. 1883. 42.)

C. F. Cross und E. J. Bevan, Oxydation der Cellulose. (Journ. Chem. Soc. 43. 22–23; C.-Bl. 1883. 43.)

C. S. Webster, Untersuchung verschiedener vegetabilischer Fasern. (Journ. Chem. Soc. 43. 23–27; C.-Bl. 1883. 43.)

E. Mulder, Eigenschaften der normalen Cyanursäure. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 1. 191–222. Okt. [28. April] 1882. Utrecht; C.-Bl. 1882. 219.)

M. Conrad und M. Guthzeit, Über *Barbitursäurederivate*. I. Darstellung der Barbitursäure aus Malonsäure, Harnstoff und Phosphoroxchlorid. II. Monoalkylsubstituierte Barbitursäure. Äthylbarbitursäure; Benzylbarbitursäure. III. Barbitursäure Salze. IV. Dialkylsubstituierte Barbitursäuren; Dimethylbarbitursäure, Diäthylbarbitursäure. V. Violer-säurederivate. (Ber. Chem. Ges. 15. 2844—50. 11. Dez. [26. Nov.] 1882. Aschaffenburg.)

Victor Meyer, Über *Benzole verschiedenen Ursprunges*. (Ber. Chem. Ges. 15. 2893 bis 2894. 11. Dez. [27. Nov.] 1882. Zürich.)

S. Gabriel, Über die sogen. *Nitrosomethylbenzolverbindungen*. o-Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin. m-Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin. Konstitution des Nitrosomethylnitrobenzols. Methyliertes Nitrosomethyl-m-Nitrobenzol (methyliertes m-Nitrobenzal-doxim), $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHNO}(\text{C}_2\text{H}_5)$. (Ber. Chem. Ges. 15. 3057—84. 8. Jan. [11. Dez.] 1882. Berlin.)

A. Bernthsen, Zur Kenntniss des flüssigen Dinitrotoluols und des daraus sich ableitenden Nitrotoluidins. (Ber. Chem. Ges. 15. 3016—19. 8. Januar. [16. Dezember 1882., Heidelberg.]

Bené Bohn und K. Heumann, Über *p-Azophenol*. Nitrierungsversuch des p-Azophenols. p-Azophenolsulfosäure. (Ber. Chem. Ges. 15. 3037—39. 8. Januar. [23. Dezbr.] 1882. Zürich.)

Schwarz, Über *neue Körper aus dem Steinkohlenteer*, α -, β - und γ -Isomere des Pyrokressols. Reindarstellung der drei Isomeren $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$. Oxydationsprodukte; Pyrokressol-oxyd, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$. Substitutionsprodukte: Heptanitropyrokressoloxyd. Tribrompyrokressol. Tetraaflropyrokressolsäure. Der Name Pyrokressol ist nur der Kürze halber gewählt. Er ist genügend, bis es gelungen ist, die Konstitution des Körpers aufzuklären. Vielleicht liegt hier ein *Ditolyliditolylendioxyd*, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$, vor. (Monatsh. f. Chem. 726—44. Nov. 1882; C.-Bl. 1882. 764.)

R. H. C. Neville u. A. Winther, Über *Orcin und einige andere Dioxytoluole*. (Ber. Chem. Ges. 15. 2976—95. 8. Jan. [11. Dez. 1882.]

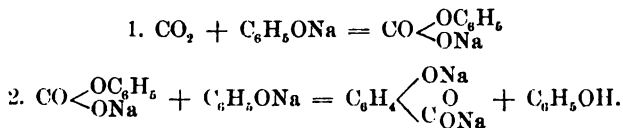
Eug. Lellmann, Über *einige Derivate des Diphenyls*.

Mononitrodibromdiphenyl, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{BrNO}_2$,
Trinitrodibromdiphenyl, $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrNO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{NO}_2)_2$,
Dibenzoyldiamidodibromdiphenyl, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BrNHCOC}_6\text{H}_5)_2$.

(Ber. Chem. Ges. 15. 2837—38. 11. Dez. [27. Nov.] 1882. Tübingen.)

W. Hentschel, Über *phenylierte Kohlensäureäther und deren Überführung in Salicylsäure*. Wie bei der Addition von Natriumäthylat und Kohlensäure äthylkohlen-saures Natrium entsteht, so sollte man aus Kohlensäure und Phenolnatrium phenylkohlen-saures Natrium erwarten; an dessen Stelle erhält man das Natronsalz der Salicylsäure. Es erhebt sich deshalb die Frage, ob nicht das phenylkohlen-saure Natrium bei der erwähnten Synthese doch eine gewisse Rolle spiele. Dieser Gedanke tritt um so näher, wenn man erwägt, daß KOLBE schon 1860 aus Natrium, Phenol und Kohlensäure neben Salicylsäure phenylkohlen-saures Natrium erhalten hat. In jener Arbeit war von demselben auch bereits eine Parallele gezogen zwischen Phenylkohlen-säure und Oxybenzoesäure einerseits und Äthylkohlen-säure und Oxypropionsäure andererseits.

Es gelingt in der That, dem quantitativen Verlaufe des Prozesses der Darstellung von Salicylsäure unter der Annahme der primären Bildung von phenylkohlen-saurem Natrium in folgenden zwei Gleichungen Ausdruck zu geben:

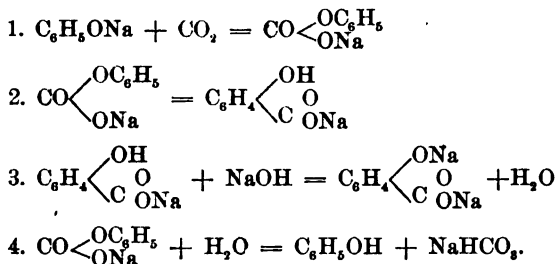


Daß KOLBE schon 1860 dieser Annahme nahe stand, beweist auch dessen Hinweis auf die ganz ähnlichen Beziehungen zwischen Äthylschwefelsäure und Isäthionsäure und auf die Bildung der letzteren bei dem Atherprozesse.

Alle diese Beziehungen gewinnen einige Wahrscheinlichkeit durch die BAUMANN'sche Synthese der Phenylschwefelsäure und deren Überführung in die isomere Phenolsulfon-säure. BAUMANN hat auch seinerseits nicht versäumt, auf die Analogie dieses Prozesses mit dem Salicylsäureprozesse hinzuweisen und den letzteren, ähnlich wie oben, auszulegen.

Wirklich haben die KOLBE'sche Synthese der Salicylsäure und die BAUMANN'sche Synthese der Phenolsulfonsäure viel Gemeinschaftliches: bei der Synthese der Phenolsulfon-säure wirkt in der Pyroschwefelsäure das Schwefelsäureanhydrid auf Phenolnatrium; der

Unterschied zwischen beiden Reaktionen besteht nur darin, daß das phenylschwefelsaure Salz sich leicht isolieren läßt, während das phenylkohlen-saure Natron bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Phenol und Natrium nur als Nebenprodukt, bei dem neueren Verfahren der Salicylsäure-darstellung aber gar nicht mehr auftritt. Den weiteren Verlauf des KOLBE'schen Verfahrens, zur Darstellung der Salicylsäure interpretiert BAUMANN (Ber. Chem. Ges. 11. 1907) wenig glücklich in folgender Weise, wobei der Kürze halber nur die von BAUMANN gegebenen Formeln angezogen sein mögen:



Jedenfalls laufen die hier formulierten Annahmen von dem Eintreten von Natronhydrat in die Reaktion, sowie von der Bildung sauren kohlen-sauren Natrons auf Willkürlichkeiten hinaus.

Die Voraussetzung BAUMANN's von der primären Bildung des phenylkohlen-sauren Natrons beim Einwirken von Kohlensäure auf Phenolnatrium erfuhr deshalb wenig Berücksichtigung, um so weniger, als auch BAUMANN's Bemühungen, das fragliche Zwischenprodukt darzustellen, durchaus erfolglos waren. Auch die 1860 von KOLBE beobachtete Bildung desselben schien in Vergessenheit gerathen zu sein und ist auch BAUMANN entgangen.

Dem Vf. ist die Darstellung des erwähnten Körpers in einfachster Weise durch Einleiten von trockner Kohlensäure in eine absolut alkoholische Lösung von Phenolnatrium gelungen; die Lösung des Phenolnatriums erstarrt hierbei zu einem Krystallbrei, der abfiltriert und getrocknet, mit Phenolnatrium erhitzt, Salicylsäure giebt; und wenn eine Elementarverbrennung des Körpers es auch wahrscheinlich macht, daß in demselben eine Verbindung von gleichen Molekülen phenyl- und äthylkohlen-saurem Natron vorliegt, so genügt dem Vf. fürs erste der erwähnte Übergang in Salicylsäure; in dem alkoholischen Filtrate liefs sich ausserdem freies Phenol nachweisen, wodurch die Annahme von der Bildung jener Doppelverbindung eine weitere Stütze erhält.

Daß die KOLBE'sche Synthese der Salicylsäure in der That in dem oben angeführten Sinne verläuft*, konnte noch durch Überführung phenylierter Kohlensäureäther in Salicylsäure erhärtet werden. Es sei hier zunächst einiges über die Bildung dieser Äther eingeschaltet:

Durch Erhitzen von Phenol mit Chlorkohlenoxyd im Rohre erhielt KEMPF (J. prakt. Chem. 1. 404) kohlen-sauren Phenyläther. Dieselbe Verbindung hat Vf. in großem Maßstabe durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in eine wässrige Lösung von Phenolnatrium dargestellt; die Lösung erwärmt sich beim Einleiten des Gases und scheidet beim Erkalten Krystallmassen aus. Der Äther ist nicht ganz rein; zur Reinigung von etwas mit ausgefällt Phenol wird derselbe mit verdünnter Natronlauge gewaschen, mit Wasser ausgelaugt und in einer Porzellanschale geschmolzen; das von dem heißen Wasser sich absondernde Öl erstarrt beim Erkalten und kann leicht so von Wasser befreit werden. Der Äther destilliert bei 301–302° als wasserklare Flüssigkeit, welche in der Vorlage alsbald zu einem schneeweissen Krystallkuchen erstarrt; eine Elementaranalyse bestätigt seine Reinheit.

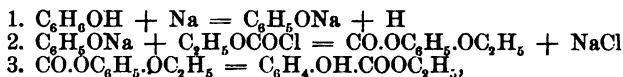
Es lassen sich nach dieser Methode zweifellos noch eine Reihe von Kohlensäureäthern darstellen; Vf. hat auch schon die o-Nitrophenylverbindung in derselben glatten Weise erhalten; dieselbe krystallisiert aus Alkohol in seideglänzenden rhombischen Tafeln. Mit der weiteren Darstellung und Untersuchung solcher substituierter Phenyläther ist er beschäftigt.

Auch der phenylätherkohlen-s. Äthyläther FATIANOW's (Jahresber. d. Chem. 1864. 477) kann in Salicylsäure übergeführt werden; derselbe wird bekanntlich durch Einwirkung von chlor-

* KOLBE bemerkt hierzu, daß er dem nicht beipflichten kann.

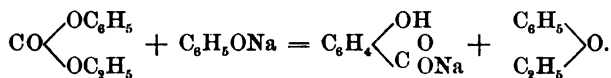
ameisensaurem Äthyläther auf Kaliumphenylat erhalten. Vf. hat in derselben Weise eine ganze Reihe substituierter Phenylkohlenensäureäthyläther dargestellt, so einen Para-Chlorphenyl-, einen dreifach bromierten, einen Ortho-Nitrophenylkohlenensäureäther, endlich ist in dem Laboratorium des Dresdener Polytechnikums die korrespondierende Thymotinverbindung dargestellt worden.

Der Gedanke, daß diese Äther zur Darstellung von Oxybenzoesäuren dienen könnten, lag um so näher, als schon vor längerer Zeit aus Phenol, Chlorameisensäureäther und Natrium Salicylsäureäther erhalten worden war (WILM und WISCHIN, Ztschr. f. Chem. 1868. 16); die von den genannten Forschern nicht näher interpretierte Synthese lief offenbar auf folgende Reaktionen hinaus:



d. h. es bildet sich zwischenlaufend phenylkohlen-saurer Äthyläther, welcher sich intermolekular in Salicylsäureäther umlagert.

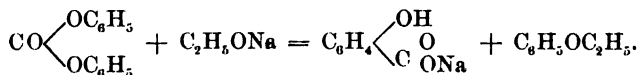
Überführung von phenylkohlen-saurem Äthyläther in Salicylsäure. Dieselbe bietet nach dem Vorstehenden nichts Überraschendes; erhitzt man phenylkohlen-sauren Äthyläther mit Phenolnatrium in äquivalentem Mengenverhältnisse, so setzen sich die Körper in folgendem Sinne um:



Bringt man den Äther mit staubtrocknem Phenolnatrium in eine Retorte und erwärmt im Ölbad auf 200°, wobei durch einen konstanten Wasserstoffstrom einerseits Schutz vor Verbrennung, andererseits ein möglichst vollkommenes Übertreiben des Phenetols zu erzielen ist, so erhält man neben einem klaren Destillate von chemisch reinem Phenetol einen rückständigen Kuchen von neutralem salicylsäuren Natron; das letztere wird von Wasser leicht aufgepommen und die Lösung erstarrt auf Zusatz von Salzsäure zu einem Krystallbrei schwach gefärbter Salicylsäure. Das Überraschende ist, daß sich hierbei keine äthylirte Salicylsäure bildet, was indes vielleicht in der Unbeständigkeit der alkylierten Oxybenzoesäuren seine Erklärung findet; es wäre zu versuchen, ob Äthylsalicylsäure beim Destillieren mit Phenol Phenetol giebt, es wäre dann jener Austritt des Äthyls aus dem Salicylsäuremolekül als ein sekundärer Vorgang aufzufassen.

Durch diese Umsetzung erscheint die Annahme, daß Kohlensäure auf Phenolnatrium in erster Linie ätherifizierend wirke, und daß das so entstandene phenylkohlen-saure Natron erst mit einem zweiten Molekül Phenolnatrium Salicylsäure bilde, durchschlagend erwiesen. Wenn demnach in dem KOLBE'schen Salicylsäureprozeß, wie in der angeführten Umlagerung des Kohlensäureäthers in Salicylsäure, ein Molekül Phenolnatrium bloß durch sein Natrium zur Geltung kommt, so entsteht die Frage, ob die Überführung der phenylkohlen-sauren Salze und Äther in Salicylsäure nicht auch auf anderem Wege zu bewerkstelligen sei; wie etwa durch Überwärmen (nach BAUMANN's Vorgang). Hierauf bezügliche Versuche sind nicht angestellt worden. Dagegen wurde durch Digerieren von phenylkohlen-saurem Äthyl mit Natrium zwar eine äußerst lebhaft e Einwirkung beobachtet, aber keine Salicylsäure erhalten; dasselbe negative Resultat trat beim Digerieren des Diphenylcarbonates mit Natrium oder alkoholischer Natriumlösung entgegen; der letztere Äther lieferte sogar beim Destillieren mit trockenem Phenolnatrium keine Salicylsäure; vielmehr treten bei allen diesen Versuchen Phenol oder Phenetol oder auch ein Gemenge von beiden auf. Vf. gedenkt die Versuche in dieser Richtung fortzusetzen.

Die Überführung des Diphenylcarbonates in Salicylsäure gelingt aber in glattester Weise durch Destillieren des Carbonates mit trockenem Natriumäthylat im Wasserstoffstrom; die Umsetzung erfolgt quantitativ nach folgender Gleichung:



Das bei 78° schmelzende Carbonat löst das Natriumäthylat auf und giebt beim Erhitzen ein Destillat von chemisch reinem Phenetol, der Rückstand ist neutrales salicylsäures Natron, welches bei umsichtiger Leitung des Prozesses auf Zusatz von Salzsäure gänzlich ungefärbte Salicylsäure ausscheidet. Beim Destillieren mit geschmolzenem Natron-

hydrat zerfällt das Diphenylcarbonat in salicylsaures Natrium und Phenol, die etwa bei 150° eintretende Reaktion ist so heftig, daß selbst ein Teil des über 300° siedenden Carbonates mit übergerissen wird. Diese Prozesse verlaufen so glatt, daß eine technische Verwertung derselben in Anbetracht der leichten Darstellbarkeit des Diphenylcarbonates nicht ausgeschlossen erscheint.

Es entsteht endlich die Frage, ob die angeführten Umlagerungen nicht auch die Synthese der substituierten Oxybenzoesäuren im allgemeinen, wie die der mehrfach hydroxylierten Benzoesäuren und deren Derivate ermöglichen. Vf. beschäftigt sich auch in dieser Richtung und führt nur noch an, daß ihm bisher die Darstellung von Metaoxybenzoesäure aus Tribromphenylkohlen säureäther nicht gelang. (Journ. prakt. Chem. 27. 39–45. Jan. Dresden, Polytechnikum.)

Ferd. Tiemann, Über den dreibasischen Phenylameisensäureäther. o-Ameisensäurephenyläther. (Ber. Chem. Ges. 15. 2685–87. 27. [13.] Nov. 1882.)

W. H. Perkin, *Diazoderivate des Nitrobenzylcyanids*. Wenn eine alkoholische Lösung von Nitrobenzylcyanid mit alkoholischem Kali gemischt wird, so entsteht ein carminroter Niederschlag, welcher bald braun und zuletzt grünlichblau wird. Es scheint hiernach, daß bestimmte, wenn gleich unbeständige Verbindungen entstehen, welche möglichenfalls mit Diazokörpern Derivate geben. Die beiden alkoholischen Lösungen der obigen Substanzen wurden gemischt und unmittelbar danach eine wässrige Lösung von Diazobenzolchlorid zugesetzt, bis die rote Farbe verschwunden war. Das Produkt wurde verdünnt und filtriert, der Niederschlag gewaschen, durch Krystallisation gereinigt und bildete so orangegelbe Nadeln, welche bei 200–202° schmolzen und die Formel $C_{14}H_{10}N_4O_2$ besaßen. (Chem. N. 46. 300. 29. [21.] Dez. 1882. London, Chem. Soc.)

Ferd. Tiemann und R. Ludwig, Bemerkungen zu den isomeren Nitrometoxylbenzaldehyden. (Ber. Chem. Ges. 15. 3052–57; 8. Jan. [28. Dez.] 1882. Berlin.)

F. R. Japp, Konstitution des Lophins. (Journ. Chem. Soc. 43. 9–18; C.-Bl. 1883. 55.)

Rudolf Wegscheider, Über Isovannillin. Bei dem Versuche, Opiansäuremethyläther aus opiansaurem Kali, Jodmethyl und Alkohol durch Erhitzen in zugeschmolzener Röhre auf 110–120° darzustellen (82. 715), hatte der Vf. einen dunklen Sirup erhalten, welcher bei der trocknen Destillation eine Substanz gab, die einer vorläufigen Analyse nach als ein Isomeres des Vanillins angesehen werden mußte. Zunächst überzeugte er sich, daß opiansaures Kali beim Erhitzen mit Alkohol selbst bis 180° unverändert bleibt. Daher war anzunehmen, daß die Bildung eines mit Vanillin isomeren Körpers aus opiansaurem Kali und Jodmethyl, resp. die Abspaltung der Carboxyl- und einer Methylgruppe durch die Entstehung von Jodwasserstoff bewirkt wurde; und zwar konnte entweder die Abspaltung der Carboxyl- und Methylgruppe gleichzeitig stattgefunden haben, oder es konnte sich zuerst Methylnoropiansäure gebildet haben, welche dann beim Erhitzen in Kohlensäure und das Isomere des Vanillins zerfiel. Es ergab sich daraus die Notwendigkeit, einerseits die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Opiansäure insbesondere in verdünnter Lösung zu untersuchen, andererseits das Verhalten der Methylnoropiansäure beim Erhitzen zu studieren.

Über die Einwirkung konzentrierter Chlor- oder Jodwasserstoffsäure haben bereits MATTHIESSEN und FOSTER (68. 379) gearbeitet; sie erhielten dabei Methylnoropiansäure, was der Vf. durch einen direkten Versuch bestätigt hat. Was die Einwirkung verdünnter Halogenwasserstoffsäuren auf Opiansäure anbelangt, so liegt nur eine Notiz von LIEBERMANN und CHOJNACKI vor (71. 212), der zufolge beim Erhitzen von Opiansäure mit ganz verdünnter Salzsäure auf 200° unter Kohlensäureentwicklung mehrere gut krystallisierende einfachere Säuren entstehen. Vf. hat nun die Einwirkung verdünnter Salzsäure bei circa 170° untersucht und dabei das Isomere des Vanillins (Isovanillin) erhalten. Die besten Resultate wurden erhalten, als man 4 g Opiansäure mit 30 ccm Wasser und 8 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,196 drei Stunden auf 160–170° erhitzte. Beim Öffnen der Röhre war Druck bemerkbar; der Röhreninhalt bestand aus einem Gemenge dunkler und fast farbloser Krystallaggregate und einer rotgelben Flüssigkeit. Es wurde filtriert und die Krystalle mit Wasser gekocht. Hierbei blieb eine in Alkohol größtenteils lösliche schwarze Masse zurück, welche nicht weiter untersucht wurde. Das hellrote Filtrat hiervon wurde durch Kochen mit Tierkohle fast vollständig entfärbt. Beim Eindampfen krystallisiert Isovannillin heraus. Beim weiteren Eindampfen erhält man eine geringe Menge unveränderter Opiansäure. Die letzte Fraktion giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, wohl infolge der Bildung einer Spur von Protokatechualdehyd. Der durch Filtrieren von den Krystallen getrennte flüssige Röhreninhalt wurde eingedampft, von auskrystallisierender Opiansäure filtriert und erschöpfend (achtmal) mit Äther ausgeschüttelt. Krystallisiert man den Ätherrückstand aus Wasser unter Anwendung von Tierkohle um, so erhält man etwas Isovannillin. Die Mutterlauge hiervon giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung.

Die ausgeschüttelte Flüssigkeit erwies sich als fast frei von organischer Substanz. Wendet man eine verdünntere Salzsäure an (gleichgültig, ob die Verdünnung durch Vermehrung des angewendeten Wassers oder Verminderung der Salzsäure hervorgebracht wird), so bleibt die Opiansäure grösstenteils unverändert. Erhöhung der Temperatur auf 170—185° erhöht die Menge der schwarzen Substanz; vermehrt man gleichzeitig auch die Salzsäure, so erhält man hauptsächlich eine kohlige Masse, aus der weder durch Kochen mit Wasser, noch durch Absublimieren Isovanillin zu erhalten ist. Wendet man die angegebenen Mengen der Materialien an und erhitzt fünf Stunden auf 170°, so geht eine erhebliche Menge Protokatechualdehyd in den Äther. Die Substanz wurde durch Auflösen in kaltem Wasser und Filtrieren von schmierigen Produkten, dann nach dem Vorgang von FITTIG und REMSEN durch Umkrystallisieren aus heissem Toluol gereinigt. Das so erhaltene gelbliche Krystallpulver schmolz bei 151°, war sehr löslich in Wasser, reduzierte ammoniakalische Silberlösung und gab mit Eisenchlorid eine grüne, durch Sodalösung erst in violett, dann in weinrot überführbare Färbung, zeigte also die Eigenschaften des Protokatechualdehyds. Bei keinem der mit verdünnter Salzsäure ausgeführten Versuche konnte Methylnoropiansäure isoliert werden.

Das Isovanillin bildet, aus Wasser umkrystallisiert, glasglänzende Säulen, welche bei 115° erweichen, bei 116—117° schmelzen und krystallwasserfrei sind. Unreines Isovanillin krystallisiert auch in lanzettförmigen Blättchen. Es ist schwer, dasselbe ganz farblos zu erhalten; wenn aus einer fast farblosen Lösung Opiansäure und Isovanillin gleichzeitig auskrystallisieren, ist häufig die Opiansäure weiss, das Isovanillin gelb, wodurch das Auslesen der Isovanillinkrystalle sehr erleichtert wird. Es ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, sehr leicht löslich in Chloroform und Essigäther, leicht in Alkohol, Äther, Methyl- und Amylalkohol, Eisessig, heissem Benzol und Xylol, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Aus der methylalkoholischen Lösung erhält man beim Verdunsten schöne flache Säulen; auch aus Äthylalkohol und Äther erhält man Säulen, aus Äther aber auch vier- oder sechsseitige Blätter. Aus der heissen Lösung in Benzol oder Xylol erhält man beim Abkühlen, aus Chloroform beim Verdunsten Krystallwarzen, welche aus Prismen zusammengesetzt sind. Durch langsames Auskrystallisierenlassen aus wässriger Lösung wurden melsbare monosymmetrische Krystalle erhalten. In Sodalösung ist das Isovanillin nicht wesentlich löslicher als in Wasser, dagegen unter Gelbfärbung leicht löslich in Ammoniak und besonders in Kalilauge. Aus der konzentrierten alkalischen Lösung kann es durch Säuren ausgefällt werden. Beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure färbt es sich gelb, dann gelbrot und löst sich langsam, und zwar sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch bei 100°; beim Erhitzen bis zur Siedetemperatur der Schwefelsäure tritt eine blutrote Färbung ein. Wie bereits früher angegeben, reagiert die wässrige Lösung neutral und giebt mit Eisenchlorid oder Bleizucker keine Reaktion. Sie reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte kaum, wohl aber beim Kochen.

Das Isovanillin ist in der Kälte geruchlos, verbreitet aber in der Wärme, z. B. beim Kochen der wässrigen Lösung, einen angenehmen, an Vanille und Fenchel- oder Anisöl erinnernden Geruch. Beim Erhitzen auf Platinblech entwickelt es einen stärkeren, an Vanille erinnernden aromatischen Geruch, sehr ähnlich dem der verbrennenden Opiansäure. Es sublimiert unter geringer Zersetzung; beim Abdestillieren der wässrigen Lösung ist es etwas, doch nicht erheblich flüchtig. Das Isovanillin giebt ebenso wie das Vanillin mit Alkalisulfiten lösliche Doppelverbindungen. Es läßt sich der ätherischen Lösung durch Schütteln mit einer konzentrierten Natriumdisulfidlösung entziehen. Durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Äther läßt es sich aus der Disulfidlösung wieder abscheiden.

TIEMANN und WILL (81. 408) haben bei der Oxydation der Acethesperetinsäure nach Abspaltung der Acetylgruppe einen Aldehyd erhalten, den sie als Isovanillin ansprechen. Da sie von demselben nur angeben, das seine Eigenschaften (insbesondere der Geruch) von denen des Vanillins durchaus verschieden seien, kann über die Identität dieser Verbindung mit meinem Isovanillin nicht geurteilt werden.

Hält man die Entstehung des Isovanillins aus Opiansäure, den Umstand, daß bei weiterer Einwirkung der Salzsäure Protokatechualdehyd entsteht, und seine Verschiedenheit vom Vanillin zusammen, so kann kein Zweifel obwalten, daß ihm die Formel $C_8H_6(COH)_{(1)}(OH)_{(3)}(OCH_3)_{(4)}$ zukommt. Es zeigt sich bei der Bildung des Isovanillins aus Opiansäure gerade so wie bei der Entstehung von Methylnoropiansäure aus Opiansäure und von Methylnorhemipinsäure aus Hemipinsäure, daß in der Opiansäure und Hemipinsäure in jenen Fällen, wo ein Methyl abgespalten wird, immer das zum Carboxyl in der Orthostellung befindliche Methoxyl angegriffen wird.

Bei den Versuchen, Methylnoropiansäure durch Erhitzen in Isovanillin überzuführen, ist es dem Vf. nicht gelungen, die Überführung glatt zu bewerkstelligen. Immerhin

konnte jedoch beim Erhitzen der freien Methylnoropiansäure auf 170–185° etwas Isovanillin rein dargestellt werden. Es wurde durch die Eigenschaften, insbesondere Geruch und Schmelzpunkt (110–113°), identifiziert. Auch beim Erhitzen des methylnoropiansauren Kalis tritt der Geruch des Isovanillins auf. BECKETT und WRIGHT (76. 647) haben bereits versucht, Methylnoropiansäure mit Natronkalk zu destillieren. Sie erwarteten Vanillin zu bekommen, es trat aber Zersetzung ein. (Monatsh. f. Chem. 3. 789–735. Ende [2.*] Nov. 1882, Wien, BARTHE'S Labor.)

L. v. Barth und J. Schreder, Über das Verhalten der Benzoesäure in der Kalischmelze. Die Kalischmelze verläuft viel komplizierter als die Natronschmelze (vergl. 79. 375 und 549; 80. 227 u. 228; 81. 664). Es tritt zunächst direkte Oxydation (Hydroxylierung) ein, (Bildung der Oxybenzoesäuren), dann Hydroxylierung mit Carboxylierung (α -Oxyisophtalsäure), während zugleich Reduktion und Kondensation statthat, wie die Diphenylcarbonsäuren und die amorph, gelb bis braun gefärbten Produkte, welche dabei auftreten, darthun. (Monatsh. f. Chem. 3. 799–818. Dez. [12.* Okt.] 1882. Wien.)

Quillart, Über Aluminiumbenzoate. Die Benzoate des Aluminiums können auf verschiedene Weise erhalten werden. 1. Durch direkte Einwirkung von Benzoesäure auf Aluminiumhydrat; 2. durch Behandlung einer Lösung von Benzoesäure oder benzoesaurem Natron mit den löslichen Salzen des Aluminiums. Der Vf. verfährt folgendermaßen.

Er löst eine gewogene Menge Aluminiumsulfat in Wasser und andererseits etwa die dreifache Menge Natriumbenzoat ebenfalls in Wasser. Hierauf mischt er beide Lösungen. Es bildet sich sogleich ein reichlicher weißer Niederschlag, welchen man wiederholt mit Wasser wäscht, um das gebildete Natriumsulfat und die fremden Salze, welche möglichenfalls darin enthalten sind, zu entfernen. Hierauf trocknet man ihn bei gelinder Wärme an der Luft. Das erhaltene Produkt ist Aluminiumbenzoat, wovon man sich überzeugen kann, indem man es durch Schwefelsäure zersetzt, welche die ganze Menge der Benzoesäure abscheidet. Durch Äther lassen sich etwa 30 p. c. Benzoesäure ausziehen, woraus folgt, daß das Produkt jedenfalls eine Verbindung von neutralem Aluminiumbenzoat mit Benzoesäure ist. Das neutrale Salz, welches nach dem Auswaschen mit Äther übrig bleibt, ist indifferent gegen Lackmus. (Journ. Pharm. Chim. [5.] 7. 36–38. Jan.)

Adolf Baeyer, Über die Benzoylessigsäure. Vorläufige Mitteilung. (Ber. Chem. Ges. 15. 2705. 27. [17.] Nov. 1882. München.)

A. Michaelis und A. Reese, Über aromatische Antimonverbindungen und eine neue Bildungsweise aromatischer Arsenverbindungen. (Ber. Chem. Ges. 15. 2876–77. 11. [1.] Dez. 1882. Aachen.)

C. Hinsberg, Über Oxalsäurederivate des *m*-Nitro-*p*-Toluidins und des *m*-*p*-Diamidotoluols. (Ber. Chem. Ges. 15. 2690–94. 27. [15.] Nov. 1882. Freiburg.)

O. Wallach, Über die Überführung von Toluyldiamin in ein neues Amidokresol und in γ -Orcin. (Ber. Chem. Ges. 15. 2831–35. 11. Dez. [27. Nov.] 1882. Bonn.)

Eug. Lellmann, Ein Unterschied im chemischen Verhalten der drei isomeren Phenylendiamine: *o*-Phenylenthioharnstoff, *m*-Phenylendithioharnstoff, *p*-Phenylendithioharnstoff. (Ber. Chem. Ges. 15. 2839–40. 11. Dez. [27. Nov.] 1882. Tübingen.)

A. W. Hofmann, Zur Kenntnis des krystallisierten Cumidins. (Ber. Chem. Ges. 15. 2895–97. 11. Dez. [27. Nov.] 1882. Berlin.)

O. Wallach und E. Schulze, Über einige vom Phenylendiamin abgeleitete Azo- und Diazoverbindungen. Phenolazoacet(m)-Amidobenzol; Phenolazoamidobenzol; Benzoldiazophenol. (Ber. Chem. Ges. 15. 3020–21. 8. Jan. [18. Dez.] 1882. Bonn.)

O. Wallach und B. Fischer, Zur Geschichte der Azofarbstoffe.

Resorcindiazobenzol (Azobenzolresorcinazobenzol), $(C_6H_5N_2)_2C_6H_3(OH)_2$, Benzoldiazobenzolresorcin (Azoazobenzolresorcin), $C_6H_4N=N-C_6H_4N=N-C_6H_3(OH)_2$, β -Benzoldiazobenzolresorcin.

Resorcindiazotoluolbenzol (Azotoluolresorcinazobenzol), $C_6H_4(CH_3)N=N-C_6H_3(OH)_2-N=N-C_6H_5$.

β -Resorcindiazotoluolbenzol.

Resorcindiazobenzotoluol (Azobenzolresorcinazotoluol), $C_6H_5N_2-N=N-C_6H_3(OH)_2-N_2-C_6H_4(CH_3)$.

(Ber. Chem. Ges. 15. 2814–25. 11. Dez. [27. Nov.] 1882. Bonn.)

O. N. Witt und E. G. P. Thomas, Untersuchungen über die Indulingruppe. Mit dem Namen Indulin bezeichnet man im Handel eine Reihe von violetten und blauen Farbstoffen, welche durch große Beständigkeit gegen Licht und atmosphärische Einflüsse ausgezeichnet sind. Wissenschaftlich kann der Name für alle Farbstoffe gelten, welche durch Einwirkung von Amidoazoverbindungen auf salzsaure aromatische Amine unter Elimination von Ammoniak entstehen. Es ist seit lange bekannt, daß das Amidoazobenzol, wenn es mit salzsaurem oder salpetersaurem Anilin behandelt wird, eine dunkelblaue Fär-

bung giebt. Der Vf. fand, daß hierbei stets mehrere Farbstoffe, welche sich durch ihre Zusammensetzung und ihre Eigenschaften unterscheiden, gebildet werden, und daß sowohl die Natur als auch die Menge der Produkte sehr bedeutend von der Temperatur, bei welcher die Reaktion stattfindet, und von der Art, in welcher sie erfolgt, abhängt. In der vorliegenden Abhandlung beschreibt der Vf. diese verschiedenartigen Verbindungen und deren Darstellung und wird später die Reaktion selbst und die Konstitution der Produkte erörtern. (Chem. N. 46. 300. 29. [21.] Dez. 1882. London, Chem. Soc.)

Ang. Bernthsen, Über die aus dem Benzenylisodiphenylamidin durch Ammoniakabspaltung entstehende Base $C_{10}H_{13}N$, und deren Gewinnung aus Benzoyldiphenylamin. (Ber. Chem. Ges. 15. 3011—16. 8. Jan. [16. Dez.] 1882. Heidelberg.)

O. Wallach, Über einen Weg zur Gewinnung neuer Azo- und Diazoverbindungen. (Ber. Chem. Ges. 15. 2825—30. 11. Dez. [27. Nov.] 1882. Bonn.)

G. Tobias, Zur Kenntnis der Anilidbildung. II. Mitteilung. (Ber. Chem. Ges. 15. 2866—76. 11. [1.] Dez. 1882. Berlin.)

W. Stadel, Zur Geschichte der Metanitride. (Ber. Chem. Ges. 15. 2864—65. 11. Dez. [20. Nov.] 1882. Darmstadt.)

W. A. Shenstone, Über die Alkaloide der Brechnuße. 2. Brucin. (Über Igasurin, vergl. 80. 369). Der Vf. hat verschiedene Versuche gemacht, über die Oxydation von Brucin und Strychnin, ohne bis jetzt zu einem positiven Resultate gekommen zu sein. STRECKER, LIEBIG und andere sagen, daß Brucin, wenn es mit verdünnter Salpetersäure behandelt wird, außer anderen Produkten entweder Methyl- oder Äthylnitrat oder -nitrit giebt; da das Brucin seiner Zusammensetzung nach als ein Dimethoxyderivat des Strychnins angesehen werden kann, so suchte Vf. diese Frage zu entscheiden. Er fand, daß 1 g Brucin, wenn es mit dem 15fachen Gewichte Salzsäure 14 Stunden lang auf 135° und dann 13 Stunden lang auf 145° , dann 7 Stunden auf 150° und endlich 7 Stunden lang auf 160° erhitzt wird, 90,2 ccm Gas entwickelt, welches nach der Analyse Methylchlorid ist. 1 g Dimethoxystrychnin muß der Rechnung nach 113 ccm geben. Es ist demnach wahrscheinlich, daß Brucin Strychnin ist, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch zwei Methoxylgruppen ersetzt sind und daß seine Formel $C_{17}H_{19}(CH_3O)_2N_2O_2$ geschrieben werden muß. Der Inhalt in den Röhren nach der Entwicklung des Gases war schwarz und in der Regel teerartig. Eine Untersuchung desselben gab wenig befriedigende Resultate. Der Vf. untersuchte auch die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Brucin; die Resultate waren unbefriedigend. (Chem. N. 46. 300. 29. [21.] Dezember 1882. London, Chem. Soc.)

A. C. Oudemans, Über das spezifische Rotationsvermögen des Apocinchonins und des Hydrochlorapocinchonins bei Gegenwart von Säuren. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 1. 173—85. Okt. [3. Juni] 1882. Delft.)

P. Schwebel, Über das optische Drehungsvermögen einiger Salze des Nicotins: des chlorwasserstoffsäuren Nicotins, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HCl$; des essigsäuren Nicotins, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_2H_3O_2$; des neutralen schwefelsäuren Nicotins, $(C_{10}H_{14}N_2)_2 \cdot H_2SO_4$. (Ber. Chem. Ges. 15. 2850—53. 11. Dez. [27. Nov.] 1882. Berlin.)

O. Hesse, Über Hydroconchinin und Conchinin. (Ber. Chem. Ges. 15. 3008—11. 8. Jan. [13. Dez.] 1882.)

O. Doebner und W. v. Miller, Über das Chinaldin. (Ber. Chem. Ges. 15. 3075 bis 3079. 8. Jan. [10. Juli] 1882.)

H. Ritthausen, Über das Verhalten des Legumins zu Salzlösungen. (Journ. prakt. Chem. 26. 504—12. Dez. 1882.)

F. Beilstein und E. Wiegand, Über einige ätherische Öle: Erecthidis-Öl, Öl von Erigeron canadense, Majoranöl. (Ber. Chem. Ges. 15. 2854—55. 11. Dez. [30. Nov.] 1882. St. Petersburg.)

E. Valenta, Zur Kenntnis des sogen. Hederichöles. Das Öl des Hederichs (Raphanus raphanistrum L.; Raphanistrum arvense Wall.) wurde vom Vf. auf seine physikalischen Eigenschaften und seine Reaktionen untersucht und mit dem Rüböle verglichen, um die Möglichkeit des Ersatzes des letzteren zu prüfen. (Dingl. Journ. 247. 36—38. Jan.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

P. Dehérain und L. Maquenne, Über das Buttersäureferment der Ackererde. (Bull. Par. 39. 49—52, Jan.; C.-Bl. 1882. 805.)

Emil Bergmann, Vorkommen und Bedeutung der Ameisensäure und Essigsäure in den Pflanzen. Nachdem durch die Untersuchung von REINKE und RODEWALD (81. 563) die sehr komplizierte chemische Zusammensetzung des lebenden Pflanzenprotoplasmas durch Analyse des Athalum septicum nachgewiesen ist, muß es die Aufgabe der weiteren

Forschung sein, die in diesem Protoplasma aufgefundenen Stoffe auf ihr Vorkommen bei einer möglichst grossen Anzahl von Pflanzen zu untersuchen, um dadurch die wesentlichen von den zufälligen Bestandteilen des Plasmas zu scheiden und ihre Dignität würdigen zu können. Für zwei in dem Äthalum-Protoplasma nachgewiesene Körper, die Ameisensäure und die Essigsäure, ist nun eine solche Untersuchung vom Vf. ausgeführt und in der Botanischen Zeitung mitgeteilt worden.

Vereinzelte Angaben über das Vorkommen sowohl von Essigsäure als von Ameisensäure in Pflanzen lagen bereits von einigen Autoren vor. Vf. hat aber eine systematische Untersuchung derselben vorgenommen und diese mit einer eingehenderen Prüfung der Untersuchungsmethode begonnen, wegen deren auf die Originalarbeit verwiesen werden muß. Nachdem die Methode festgestellt war, ging er an die Prüfung der einzelnen Pflanzen, die er meist in frischen und gut gereinigten Exemplaren der Analyse unterzog. Im ganzen hat er 35 verschiedene, sowohl chlorophyllhaltige wie chlorophylllose Pflanzen aus den wichtigsten Pflanzengruppen untersucht und über jede einzelne den Befund mitgeteilt. Er konnte in sämtlichen Pflanzen die Anwesenheit der Ameisensäure und Essigsäure nachweisen und gleichzeitig feststellen, daß sie in den verschiedenartigsten Teilen des Pflanzenorganismus, in Wurzeln, Blättern, Blüten und Samen vorkommen. Es schien hieraus der Schluß berechtigt, daß die Ameisensäure und die Essigsäure zu den konstantesten Stoffwechselprodukten des vegetabilischen Protoplasmas gehören. Bei den Untersuchungen hatte sich weiter gezeigt, daß außer den beiden genannten auch andere Glieder der flüchtigen Fettsäurereihe, wie Propionsäure, Buttersäure und Capronsäure, vielleicht die ganze Reihe im vegetabilischen Protoplasma vorkommen; Buttersäure und andere flüchtige Fettsäuren gaben sich häufig durch ihren charakteristischen Geruch zu erkennen.

Nach Feststellung der Thatsache, daß die Ameisensäure und Essigsäure zwei in jeder Pflanzenzelle konstant auftretende chemische Verbindungen sind, war es von Interesse, ihre physiologische Bedeutung im vegetabilischen Stoffwechsel näher zu präzisieren. Für die Ameisensäure hatte ERLÉNMEYER die Vermutung ausgesprochen, daß in der Bildung von Ameisensäure und Wasserstoffsuperoxyd die erste Veränderung bestehe, welche die Kohlensäure bei Gegenwart von Wasser unter Einwirkung des Chlorophylls und des Lichts im Pflanzenorganismus erleide. Hingegen hat REINKE die Ameisensäure und Essigsäure als Produkte der regressiven Stoffmetamorphose aufgefaßt, welche wegen ihrer relativ geringen Verbrennungswärme zu den letzten Gliedern dieser Reihe gehören.

Zur Entscheidung zwischen diesen sich schroff entgegengesetzten Ansichten hat Vf. eine Reihe von Versuchen angestellt. Die als Versuchsobjekte ausgewählten Pflanzen, fast ausgewachsene Pflanzen von *Vicia faba* und Keimlinge von *Lupinus luteus*, wurden durch längere Zeit anhaltende Verdunkelung bei einer Temperatur von 20° bis 22° in den Zustand des Hungerns versetzt und dadurch in ihnen eine Anhäufung der Produkte der regressiven Metamorphose veranlaßt. Durch quantitative Bestimmungen wurde dann festgestellt, ob in diesen Pflanzen die Mengen der flüchtigen Säuren im Vergleich zu Individuen derselben Species, welche am Tageslicht vegetiert hatten, gewachsen war oder sich verringert hatte. Es war bei diesen Untersuchungen freilich nur möglich, den Gesamtgehalt an flüchtigen Säuren, nicht aber die Ameisensäure und Essigsäure einzeln, quantitativ zu bestimmen, und man muß, wenn man die Schlüsse des Vf.'s acceptiert, auch mit ihm, wie er hervorhebt, voraussetzen, daß der Ameisensäure und der Essigsäure dieselbe physiologische Bedeutung zukommen, wie den homologen flüchtigen Fettsäuren.

In den Versuchen wurden Pflanzen, welche einige Tage im Dunkeln gehalten waren, mit den frisch (beim Beginne des Verdunkelungsversuches) untersuchten verglichen, und Keimlinge, die im Tageslicht ergrünt waren, mit solchen, die stets dunkel gehalten und etioliert, oder die später ins Dunkel gebracht waren. In allen Versuchen wurde konstatiert, daß in den Pflanzenorganismen, welche durch Entziehung des Lichtes an der Assimilation verhindert waren, eine Zunahme des Gehaltes an flüchtigen Säuren stattgefunden. Unter der angegebenen Annahme würden danach die Ameisensäure und die Essigsäure zu den Gliedern der regressiven Stoffmetamorphose gehören und Zersetzungsprodukte des vegetabilischen Protoplasmas sein.

Der Vf. suchte nun weiter einen Anhalt zur Entscheidung der Frage zu gewinnen, infolge welcher Prozesse innerhalb der regressiven Stoffmetamorphose die Bildung flüchtiger Säuren erfolge, indem er untersuchte, welchen Einfluß lediglich die Atmung der Pflanzen, ihre Sauerstoffaufnahme, auf die Bildung der flüchtigen Säuren im Pflanzenorganismus besitzt, und zwar in folgender Weise: Nach MAYER und WOLKOFF vermag eine Pflanze bei einer Temperatur zu atmen, welche eben über dem Nullpunkte liegt, und welche niedriger ist als das Temperaturminimum des Wachstums. Findet bei Pflanzen, welche im Dunkeln, also ohne Assimilation, einer Temperatur ausgesetzt sind, bei der sie atmen, aber nicht wachsen, ein Zuwachs an flüchtigen Säuren statt, so ist es möglich, wenn auch nicht notwendig, daß die Atmung einen Einfluß auf die Bildung flüchtiger

Säuren hat; vermehrt sich hingegen die Menge der flüchtigen Säuren nicht, so ist die Säurebildung von der Atmung unabhängig, und wahrscheinlich ein Produkt der Spaltungsprozesse im Protoplasma. Die Versuche wurden mit den genannten Pflanzen bei der Temperatur von 5° bis 6° C. angestellt und lehrten, daß in Pflanzen, welche bei einer Temperatur, die unter dem Temperaturmaximum des Wachstums liegt, verdunkelt werden, kein nachweisbarer Zuwachs an flüchtigen Säuren stattfindet, daß dagegen in denselben, wenn sie bei höherer Temperatur verdunkelt werden, die Menge der flüchtigen Säuren beträchtlich wächst. Danach scheint es, daß die Bildung der flüchtigen Säuren im Pflanzenorganismus wenigstens teilweise von der Atmung unabhängig verläuft. Wir müssen annehmen, daß die flüchtigen Säuren, einschließlich der Ameisensäure und Essigsäure, vorwiegend Spaltungsprodukte konstituierender Bestandteile des Protoplasmas sind.

Zum Schluß möge hier das Resumé folgen, in welchem der Vf. seine Ergebnisse in folgende Punkte zusammenfaßt:

1. Die Ameisensäure und Essigsäure finden sich als Bestandteile des Protoplasmas durch das ganze Pflanzenreich verbreitet in den verschiedenartigsten Teilen eines Pflanzenorganismus und sowohl in chlorophyllhaltigen als in chlorophylllosen Pflanzen.

2. Die Ameisensäure und Essigsäure sind als konstante Stoffwechselprodukte des vegetabilischen Protoplasmas anzusehen.

3. Es ist wahrscheinlich, daß auch anderen Gliedern der flüchtigen Fettsäurereihe, wie der Propionsäure, Buttersäure, Capronsäure, vielleicht der ganzen Reihe eine allgemeinere Verbreitung im Pflanzenreiche zukommt.

4. In einem Pflanzenorganismus, welcher durch Entziehung des Lichtes an der Assimilation gehindert und dadurch in den Zustand des Hungerns versetzt wird, findet eine Zunahme des Gehaltes an flüchtigen Säuren statt.

5. Die Ameisensäure und Essigsäure gehören demnach, vorausgesetzt, daß den homologen, flüchtigen Fettsäuren eine gleiche Bedeutung im vegetabilischen Stoffwechsel zukommt, zu den Gliedern der regressiven Stoffmetamorphose.

6. In einem Pflanzenorganismus, welcher bei einer Temperatur, die unter dem Temperaturminimum des Wachstums liegt, eine Zeit lang dem Lichte entzogen wird, findet keine Zunahme des Gehaltes an flüchtigen Säuren statt.

7. Die Bildung der Ameisensäure und Essigsäure in der Pflanze scheint demnach von der Atmung einigermaßen unabhängig zu verlaufen.

8. Die Ameisensäure und Essigsäure sind vorwiegend als Spaltungsprodukte konstituierender Bestandteile des vegetabilischen Protoplasmas anzusehen. (Ntf. 16. 34—35. 27. Januar.)

H. Leplay, *Chemische Untersuchungen über den Mais in den verschiedenen Vegetationsperioden*. (Forts. von S. 73.) In dieser Abhandlung bespricht der Vf. die Absorption der Bestandteile des Bodens (Stickstoff, Phosphor, Schwefel, Chlor, Kali, Natron, Kalk, Magnesia) durch die Wurzeln und die Anhäufung derselben in den verschiedenen Teilen der Pflanzen; ferner das Verhältnis der Mineralsäuren zu den organischen Säuren in den verschiedenen Teilen der Pflanze und die chemische Funktion der mineralischen Substanzen bei der Vegetation. (C. r. 96. 159—61. [15.*] Januar.)

K. Timirjaseff, *Über die Verteilung der Energie im Sonnenspektrum und das Chlorophyll*. Im Verlaufe seiner Untersuchungen über die Zersetzung der Kohlensäure durch die Pflanzen im Sonnenspektrum (74. 167; 77. 534; 78. 51; Ann. Chim. Phys. [5] 12) ist der Vf. zu der Überzeugung gelangt, daß eine genaue Untersuchung der Verteilung der Wärme im Sonnenspektrum von hoher Bedeutung für das Verständnis der Wirkungen des Lichtes auf das Chlorophyll sein müsse. Nachdem nun LANGLEY (C. r. 95. 482 bis 487) eine solche Untersuchung ausgeführt und dadurch nachgewiesen hat, daß das Maximum der Energie im Sonnenspektrum im Orange, und zwar gerade in demjenigen Teile des Spektrums liegt, welcher der charakteristischen Absorptionsbande des Chlorophylls (zwischen B und C) entspricht, ist diese Lücke ausgefüllt.

Hiernach erscheint es ihm als erwiesen, daß zwischen der Intensität der Strahlung und den chemischen Vorgängen in der Pflanze eine innige Beziehung besteht. Man gelangt hierdurch zu dem Resultate, daß das Chlorophyll gerade diejenigen Strahlen des Sonnenlichtes absorbiert, welche die größte Energie besitzen, und die Erzeugung dieser Substanz durch die lebende Pflanze muß als eines der schlagendsten Beispiele von der Anpassung organisierter Wesen an die bedingenden Umstände des umgebenden Mittels angesehen werden. Der Vf. gedenkt, in einer späteren Mitteilung die Resultate einer Reihe von Versuchen zusammenzufassen, welche er seit mehreren Jahren zu dem Zwecke ausgeführt hat, um das quantitative Verhältnis zwischen der Menge der durch das Chlorophyll absorbierten Sonnenenergie und der dadurch geleisteten chemischen Arbeit zu bestimmen. Als eines der bemerkenswertesten Resultate teilt er schon jetzt mit, daß unter den für die Erscheinung günstigsten Bedingungen durch das Chlorophyll 40 p. c. der ge-

samen Lichtenergie in chemische Arbeit umgewandelt werden können, wonach die chlorophyllhaltigen Organe der Pflanzen, bezüglich der Größe dieser Umsetzung als Apparate von hoher Vollendung erscheinen. (C. r. 96. 375—76. [6.*] Februar.)

P. P. Dehérain, Über den Verlust und den Gewinn des Bodens an Stickstoff. Im Jahre 1875 hat Vf. auf dem Versuchsfelde der Schule von Grignon mehrere Parzellen eines und desselben Bodens abstecken lassen, welche analysiert wurden und seitdem fortwährend mit Mais und Kartoffeln bestellt worden sind. Eine gewisse Zahl der Parzellen wurde reichlich mit Stallmist gedüngt, andere erhielten Natriumnitrat oder Ammoniumsulfat, wieder andere blieben ungedüngt. Die Resultate, welche erhalten wurden, lehren folgendes:

1. Der Verlust an gebundenem Stickstoffe, welchen ein bebautes Stück Land erleidet, ist nicht allein durch die Ernten bedingt. Alle Ernten waren gewogen und einige davon analysiert worden; hieraus liefs sich berechnen, wieviel Stickstoff die Pflanzen dem Boden entzogen hatten. Im Jahre 1878 war dieser bestimmt worden und es ergab sich, dafs der Verlust seit dieser Zeit gröfser war, als der für die Ernte nötige. Die Verarmung war nicht nur für die ohne Dünger bestellten Parzellen beträchtlich, sondern auch für diejenigen, welche Natriumnitrat oder Ammoniumsulfat empfangen hatten. Bei Anwendung von Stallmist bereicherte sich der Boden etwas, ohne indes allen von den Ernten entzogenen Stickstoff, welchen der Dünger zugeführt hatte, zu bewahren; in allen Fällen überschritten die Verluste an Stickstoff beträchtlich die durch die Ernten entzogenen Mengen.

2. Die Verluste an Stickstoff sind um so beträchtlicher, je reicher die Düngung ist. Vom Jahre 1878—1881 setzte man den Anbau von Futtermais auf den Parzellen fort, welche diese Frucht bereits seit drei Jahren getragen hatten, aber von 1880 an ersetzte man die Kartoffeln, welche auf anderen Feldern fünf Jahre gewachsen waren, durch Getreide. Während dieser Periode, 1878—1881 führte man keinen Dünger mehr hinzu, die Ernten wurden gewogen und der Boden 1881 analysiert; man konnte neue Verluste konstatieren. Sie überstiegen ebenfalls die durch die Ernten entnommenen Mengen, aber der jährliche Verlust war kleiner, als in den Jahren, wo man reichlich gedüngt hatte. Die Analysen von 1881 konstatierten, dafs während einer siebenjährigen Kultur der durchlässige Boden von Grignon durch Anbau von Kartoffeln (fünf Jahre) und von Getreide (zwei Jahre) mehr als ein Viertel des gebundenen Stickstoffes, den er im Jahre 1875 enthielt, verloren hatte. Eine der Parzellen, welche Natriumnitrat empfangen hatte, war nicht reicher, als die, welche konstant ohne Dünger geblieben war.

3. Die Verluste an Stickstoff hören auf, wenn der Boden als Wiese liegt, ohne jährlich beackert zu werden. Von 1875—1879 kultivierte man eine Reihe von Parzellen mit Zuckerrüben und fand durch eine Analyse im Jahre 1879 eine beträchtliche Abnahme des Stickstoffes. In diesem Jahre ersetzte man die Zuckerrübe durch Esparsette und fand, obgleich der Boden nicht gedüngt und jedes Jahr ihm reichliche Ernten entnommen waren, im Jahre 1881 doch eine geringere Bereicherung an Stickstoff. Man kann nicht annehmen, dafs die Leguminose die Reserven des Bodens benutzt habe, denn diese hatten sich eher vermehrt als vermindert.

4. Die Art der Kultur übt gröfseren Einflufs auf den Reichtum des Bodens als die Entnahme der Ernten und die Zufuhr von Dünger. Die zu Grignon erhaltenen Resultate führen notwendig zu dieser Schlussfolgerung; es gelang nie, einen jährlich frisch bestellten Boden zu bereichern, auch wenn man beträchtliche Mengen von löslichem Dünger zuführte. Die Bereicherung durch den Dünger ist ephemere, verschwindet schnell, wenn der Boden jedes Jahr durch den Pflug aufgerissen und mit der Luft in Berührung gebracht wird; läfst man dagegen den Boden in Ruhe, so verarmt er nicht weiter, obgleich er reichliche Ernten liefert.

Die vorstehenden Beobachtungen stehen nicht vereinzelt da: LAWES, GILBERT und WARINGTON haben neuerlich die Resultate ihrer Untersuchungen über die Regen- und Drainwässer von Rothamsted veröffentlicht, woraus sich ähnliche Thatfachen ergeben, wie aus den Versuchen zu Grignon. Ungeachtet beträchtlicher Düngungen mit Ammoniaksalzen besafs ein jedes Jahr mit Getreide bebauter Boden doch weniger als die Hälfte Stickstoff, als ein Wiesenboden, der beständig ohne Dünger blieb. Die Bereicherung der nicht beackerten Wiesenböden wurde auch zu wiederholten Malen von BOUSSINGAULT, TRUCHOT und JOULIE bestätigt.

Jedesmal, wenn man zugleich den Stickstoff und den Kohlenstoff der organischen Substanzen bestimmte, erkannte man, dafs die an Kohlenstoff reichen Böden auch stickstoffreich waren, während zu Grignon die seit 1878—1881 beackerten Böden die Hälfte ihres organischen Kohlenstoffes verloren, dagegen die Wiesenböden denselben unverändert bewahrt hatten. Diese letztere Beobachtung ist wichtig, denn sie läfst als Hauptursache der Verarmung kultivierter Böden nicht die Ernährung der darauf wachsenden Vegeta-

bilien, sondern die Oxydation der organischen Substanzen erkennen, welche jedenfalls durch das von SCHLÖSING und MÜNTZ gefundene Nitrifikationsferment bewirkt wird. Die Nitrifikation, welche günstig wirkt, so lange sie soviel organischen Stickstoff in den assimilierbaren Zustand überführt, als die Pflanzen zu ihrer Ernährung brauchen, wird nachteilig, wenn sie zu reichlich ist und führt auf einem nicht bestellten Boden eine Quantität Stickstoff durch die Drainwässer ab, welche nach den zu Rothamsted ausgeführten Analysen einer jährlichen Düngermenge von 300 kg Natriumnitrat gleichkommen kann. Übrigens ist zu bemerken, daß diese Thatsache ganz im Einklange mit den Erfahrungen der Landwirte steht, welche unter bodenerschöpfenden Pflanzen diejenigen verstehen, die eine jährliche Aufarbeitung des Bodens verlangen, während sie solche Pflanzen, bei denen der Boden mehrere Jahre unbestellt liegen bleibt, ameliorierende Pflanzen nennen. (C. r. 96. 198—200. [15.*] Januar.)

A. Henninger, Über das *Methämoglobin*. Der Vf. beschreibt einen Apparat, um bei völligem Abschlusse der Luft das Hämoglobin in Methämoglobin umzuwandeln und zugleich die Umwandlung mit dem Spektroskope zu verfolgen. Seine Versuche bestätigen die Ansicht von HOPPE-SEYLER über die Natur des Methämoglobins, nämlich daß es ein Oxydationsprodukt des Hämoglobins sei, welches weniger Sauerstoff enthält, als das Oxyhämoglobin; dieser Sauerstoff ist übrigens unter ganz verschiedener Form darin enthalten, indem er sich in fester Verbindung mit dem Molekül des Hämoglobins befindet. Wenn das Hämoglobin eine Ferroverbindung ist, so muß das Methämoglobin als eine Ferriverbindung angesehen werden. Der Vf. hat Versuche begonnen, welche den Zweck haben, die Menge des verbundenen Sauerstoffes genau zu bestimmen. (Bull. Par. 38. 609. 20. Dez. [24.* Nov.] 1882. Paris, Soc. Chim.)

Fr. Emich, Über das Verhalten der Rindsgalle zu der HUFNER'schen Reaktion und einige Eigenschaften der Glykocholsäure. Die direkte Ausscheidung krystallinischer Glykocholsäure aus Rindergalle (HUFNER'sche Reaktion) gelang bei den Grazer Gallen mit Salzsäure + Benzol (die Galle wird mit Benzol geschüttelt, dann vier Volumprocente Salzsäure zugefügt, und das Durchschütteln mit Benzol noch einige Male wiederholt; besser, wie mit Salzsäure + Äther nach HUFNER. Von den Grazer Gallen gab die Hälfte die Reaktion in der ersten Stunde, 15 p. c. innerhalb einer Woche; der Rest verhielt sich negativ. Die Menge der ausgeschiedenen Glykocholsäure ist um so größer, je schneller die Krystallisation erfolgt, sie schwankt bei den erstarrenden Gallen zwischen 2 und 5,8 p. c., bei den langsam krystallisierenden zwischen 0,9 und 1,8 p. c. Die Galle von Kühen krystallisiert häufiger, als die vom Ochsen.

Um zur Ursache der Differenz in dem Verhalten zu gelangen, vereinigte der Vf. acht krystallisierende Gallen einerseits und fünf nicht krystallisierende andererseits. Die nicht krystallisierenden konnten dadurch zur Krystallisation gebracht werden, daß sie vorher mit glykocholsaurem Natron versetzt wurden; es schied sich dabei genau soviel Glykocholsäure aus, als zugesetzt war. Die weitere Untersuchung ergab folgende Resultate für 100 Teile Galle:

	a. krystallisierende	b. nicht krystallisierende
Wasser	92,44	91,42
Glykochols. Natrium	3,12	0,69
Taurochols. Natrium	2,81	5,40
Mucin	0,24	0,22
Unorganische Salze	0,64	0,68

Danach besteht nur ein Unterschied: die nicht krystallisierende Galle ist ärmer an Glykocholsäure und reicher an Taurocholsäure; sie enthielt nur soviel Glykocholsäure, als die bei Säurezusatz frei werdende Taurocholsäure aufzulösen vermag.

Wasser von 20°C. löst nach Vf. nur 0,33 p. m. Glykocholsäure, von 100° 8,5 p. m.; in Weingeist, auch wässrigem, ist sie reichlich löslich. (100 Tle. von 50 p. c. lösen 27,53 Tle.) Äther, Benzol, Chloroform lösen nur Spuren. Eine wässrige Lösung von Taurocholsäure löst Glykocholsäure auf. 1000 Tle. einer zehnprozentigen Lösung lösten 6,9 Tle. Glykocholsäure. Alle Angaben über die Löslichkeitsverhältnisse beruhen auf einer großen Zahl von Einzelbestimmungen. Den Schmelzpunkt der Glykocholsäure fand Vf. bei 132 bis 134°. Durch längeres Kochen mit Wasser geht die Glykocholsäure in eine fast ganz unlösliche Modifikation, die Paraglykocholsäure, über, deren Schmelzpunkt bei 183—184° liegt. In Wasser suspendierte oder in Alkohol gelöste Glykocholsäure läßt sich mit Na-

tronlange titrieren. (Wien. Sitzber. 1882. April; Med. Centralbl. 21. 54—55; Centralbl. 1882. 566.)

G. Salomon, *Beiträge zur Chemie des Harns*. Vf. hat die Xanthinkörper des Harns einer erneuten Untersuchung unterzogen. E. SALKOWSKI hatte früher im Harn Hypoxanthin vermisst, dagegen einen hypoxanthinähnlichen Körper gefunden, der vom Hypoxanthin einige Abweichungen zeigte. Vf. hat diesen Körper aus 5001 Harn dargestellt und spricht sich mit Wahrscheinlichkeit für die Identität mit Hypoxanthin aus, wiewohl das Auftreten in bis 2 mm langen Krystallen abweichend ist. Dem Xanthin des Harns war eine zweite, offenbar in die Gruppe der Xanthinkörper gehörende Substanz von sehr charakteristischen Eigenschaften beigemischt, das *Paraxanthin*. Dasselbe zeichnet sich durch seine große Krystallisationsfähigkeit aus. Es erscheint in glasglänzenden, bis $\frac{1}{2}$ cm langen Krystallen, meistens sechsseitigen Tafeln, oft von ansehnlicher Dicke. Es schmilzt bei 270° anscheinend unzersetzt. Die Xanthinprobe giebt das Paraxanthin nur schwach, dagegen sehr schön die WEIDEL'sche Reaktion. Mit salpetersaurem Silber bildet es eine in kalter Salpetersäure unlösliche makrokrystallinische Verbindung. Höchst eigentümlich ist sein Verhalten zur Natronlauge. Setzt man diese zu einer konzentrierten Paraxanthinlösung, so entstehen sofort aus langen, glänzenden Krystallfittern bestehende Niederschläge, die sich mikroskopisch als sehr zarte rechtwinklige Tafeln erwiesen; zwischen ihnen eingestreut findet man gewöhnlich gleichseitige sechsseitige Tafeln, die dem Cystin ungemein ähnlich sind. Gefällt wird das Paraxanthin aus seinen Lösungen durch Silberlösung, Pikrinsäure, Phosphorwolframsäure, Kupferacetat, Bleiessig und Ammoniak, nicht durch Sublimat und salpetersaures Quecksilberoxyd. (Verh. d. Berl. physiol. Ges. 1882. Nr. 16; Med. C.-Bl. 21. 54.)

E. Pott und W. Preyer, *Über den Gaswechsel und die chemischen Veränderungen des Hühnereies während der Bebrütung*.

Die Gewichtsabnahme des Eies während der Gewichtszunahme des Embryos. Zu diesem Versuche wurden 13 normal entwickelte Eier, 5 unbefruchtete, gleichzeitig mit diesen im Brutofen erwärmt, und 5 frische Eier, welche nicht erwärmt, sondern bei gewöhnlicher Temperatur gehalten wurden, verwendet. Alle Eier, ohne Ausnahme, zeigten eine Abnahme des Gewichtes, und zwar verlieren befruchtete und unbefruchtete Eier bei Brütwärme zwischen 7 und 13 g, die entwickelten in der Regel einige Dezigramm mehr, als die unbefruchteten. Dividiert man die totale absolute Gewichtsabnahme in 21 Tagen durch das Anfangsgewicht des Eies, so erhält man die gesamte relative Gewichtsabnahme. Dieselbe betrug:

	Entwickelte Eier	Unentw. Eier	Unbebrütete Eier
im Maximum	0,168	0,165	0,0295
im Minimum	0,213	0,214	0,0437
im Mittel	0,196	0,185	0,0347

Die Gewichtsabnahme des bebrüteten, normal entwickelten oder unbefruchteten Eies verläuft von der Mitte der ersten Brütwoche bis zur Mitte der letzten proportional der Zeit; graphisch dargestellt stellt die Gewichtsabnahme in dieser Zeit also eine gerade Linie dar. Erst in den letzten Tagen wird die Gewichtsabnahme der bebrüteten Eier etwas größer.

Die Atmung des Embryos im Ei. Der zur Bestimmung der Wasser- und Kohlensäureabgabe der Eier angewendete Apparat ist ein ziemlich einfacher. Die Eier befanden sich in einem cylindrischen, mit einer dicken Kautschukklappe, durch welche die Zuleitungsröhren hindurchgehen, geschlossenen Gefäße. Die Luft wurde langsam durchgesogen (in 6 Stunden $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{3}{4}$ l). Zwischen dem Aspirator und dem Cylinder eingeschaltete Chlorcalcium- und Kaliapparate bewirkten die Absorption des Wassers und der Kohlensäure; die Gewichtszunahme des Apparates ergab die Menge derselben. Die eintretende Luft war von Wassergehalt und Kohlensäure befreit. Zur Herbeiführung eines konstanten Wassergehaltes der Luft in den Cylinder erwies sich am zweckmäßigsten die Aufstellung eines kleinen weithalsigen, mit Wasser gefüllten Gefäßes. Bei Versuchen ohne Eier ist die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres konstant größer, wie die Gewichtsabnahme des Wasserfläschchens. Diese Differenz erklärt sich daraus, daß der Atemraum bei Beginn des Versuches mit feuchter Luft gefüllt war; am Ende des Versuches mit trockner. Dieser Wert wird im Durchschnitte zu 0,0078 g für sechs Stunden angenommen.

In den Versuchen mit Eiern erhält man also die Wasserabgabe von Seiten des Eies, wenn man von der Gewichtszunahme des Chlorcalciumapparates die Gewichtsabnahme des Wassergläschens und 0,0078 g abzieht. Der Respirationscylinder wurde durch ein Wasserbad zwischen 37 und 39° gehalten. Die Wasserabgabe erweist sich nach den zahlreichen Versuchen der Vf. von je 6 Stunden Dauer beim bebrüteten befruchteten Ei als fast konstant (nur in den letzten Tagen etwas ansteigend). Sie beträgt im Mittel 0,101 g für ein Durchschnittsei von 50 g Gewicht und deckt sich vollständig mit dem täglichen Gewichtsverluste bis etwa zum 17. Tage. Daraus folgt, daß bis zu dieser Zeit die vom Ei ausgetretene Kohlensäure genau soviel wiegen muß, wie die aus der umgebenden Luft in derselben Zeit aufgenommenen Gase. Vom 17. Tage an ist dieses nicht mehr der Fall; an dem Gewichtsverluste ist nunmehr auch die CO₂ beteiligt, welche gegen die früheren Tage erheblich ansteigt. Sie beträgt am 7. Tage 0,0225 g, am 13. Tage 0,0595 g, am 17. Tage 0,1489 g und steigt allmählich bis 0,2154 g am letzten Tage. Die Kohlensäureproduktion des bebrüteten, nicht entwickelten Eies steigt zwar auch allmählich an, allein weit weniger. Sie beträgt am 21. Tage 0,0500 g, während das entwickelte Ei schon am 13. Tage 0,0595 g ausscheidet. Damit ist der Nachweis geführt, daß der Embryo schon vor dem Beginn der Lungenatmung CO₂ produziert und ausscheidet.

Die chemischen Veränderungen des Eies während der Bebrütung. Die Untersuchungen erstrecken sich namentlich auf die vielfach behauptete Beziehung des Embryo zu den Aschebestandteilen der Eischale und sind an einer großen Zahl von Eiern ausgeführt. Bezüglich der Verteilung des Kalkes, diesen gleich 100 gesetzt, ergibt sich:

	Schale	Inhalt
Unbebrütete Eier (5)	95,0	5,0
Bebrütete unbefruchtete (9)	94,7	5,3
Unvollständig entwickelte (10)	94,6	5,4
Vollständig entwickelte (10)	94,4	5,6

Daraus geht mit Sicherheit hervor, daß das Hühnchen der Schale keinen Kalk entnimmt. Dasselbe gilt für die Phosphorsäure. Die Eischale des frischen Eies liefert im Mittel 0,043 g Phosphorsäure, die des reifen Hühnchens zwischen 0,040 und 0,045 g. Der Eiinhalt giebt im Mittel 0,228 g Phosphorsäure, die zehn unvollständig entwickelten Eier ebensoviel, die zehn Hühnchen im Mittel 0,224 g. In bezug auf die in den Tabellen niedergelegten umfangreichen Einzelergebnisse muß auf das Original verwiesen werden. (PFLÜG. Arch. 27. 320; Med. C.-Bl. 20. 949—51. 30. Dez. 1882.)

C. Schneider, *Acidum benzoicum* der Pharm. germ. ed. II., und deren Prüfung auf Identität mittels *Pernanganat*. (Arch. Pharm. [3.] 20. 892—905. Ende Dez. 1882.)

Th. Poleck, *Ferrum reductum*. Der Vf. hat neun verschiedene Handelssorten dieses Präparates analysiert und giebt in einer Tabelle die Resultate. Dabei hat sich ergeben, daß von allen zur Bestimmung des freien Eisens vorgeschlagenen Methoden nur die von VULPIUS und WILNER als exakt und zuverlässig zu bezeichnen sind. (Arch. Pharm. [3] 21. 23—34. Ende Jan. Breslau.)

N. Zuntz und Bahlmann, Über die Bedeutung der Amidsubstanzen für die tierische Ernährung. Junge Kaninchen wurden mit einer stickstofffreien Nahrung, bestehend aus 13 g gereinigter Stärke, 2 g Rohrzucker, 2 g Olivenöl, 0,33 g Asche (von Heu und Weizen) und 0,09 g Kochsalz gefüttert. Diesem Futter wurden 1,5 g Asparagin zugesetzt. Die mit stickstofffreier Nahrung gefütterten Tiere schieden natürlich Stickstoff aus, der von zersetztem Körpereiweiß stammte; bei den Asparagintieren fand sich nicht aller Stickstoff des Asparagins in den Ausscheidungen wieder, das Asparagin hat also nach Vf. eine Ersparnis von Körpereiweiß bewirkt und die Eiweißzersetzung der Asparagintiere beträgt nur 71,8, resp. 72,1 p. c. von der der Kontrolltiere. Als nun dem Asparaginfutter noch 0,1 g Tyrosin, 0,05 g Taurin und 0,05 g Guanidinsulfocyanat zugesetzt wurde, schwand die Eiweißersparnis, im Gegenteil betrug jetzt die Eiweißzersetzung 156 p. c. von dem der Kontrolltiere. Der Ersatz eines Teiles des Asparagins durch ein ammoniakhaltiges Gemisch der bei der Pankreasverdauung entstehenden krystallisierenden Spaltungsprodukte des Eiweiß hatte gleichfalls eine geringe Steigerung des Eiweißzerfalles zur Folge. Hunde, mit stickstofffreier Kost unter Beigabe von Fleischextrakt gefüttert, gingen ebenso schnell zu grunde, wie die Kontrolltiere ohne Fleischextrakt in der Nahrung. (Verh. d. phys. Ges. zu Berlin 1882. 16—19; Med. C.-Bl. 21. 14—15. 6. Jan.)

Kleine Mitteilungen.

Bronolith, ein neues Sprengmaterial. In Pribram und Idria wurde kürzlich durch umfassende und sehr gewissenhaft durchgeführte Sprengversuche ein neues Explosiv erprobt, das geeignet zu sein scheint, vermöge der es auszeichnenden Eigenschaften allen bisher in Anwendung gebrachten Sprengmitteln den Rang abzugewinnen. Der Bronolith, nach seinem Erfinder Béla v. BRONES so benannt, ist ein Nitropräparat von grüner Farbe, das zunächst in seiner Handhabung vollständig gefahrlos ist, da es weder durch Schlag, noch durch Reibung zum Brennen oder zur Explosion gelangt; es erzeugt bei der Explosion wenig Rauch und keinerlei der Gesundheit schädliche Gase; es besitzt eine große Beständigkeit, da es durch Witterungsverhältnisse, Wärme, Kälte oder Nässe keinerlei Zersetzung erleidet, und selbst wenn es wochenlang (in einer Paraffinpatrone) unter Wasser gehalten wird, schußbereit bleibt; seine Fabrikation, abweichend von den bisher üblichen gefährlichen Erzeugungsmethoden anderer Sprengmaterialien, soll einfach und gefahrlos sein, und endlich ist dessen Preis ein merklich billiger als anderer gleich wirksamer Sprengmittel. Bezüglich der Gasentwicklung bei 0° C. und 760 mm Druck reiht der Bronolith im Vergleiche mit anderen Sprengmaterialien, nach Angabe, wie folgt:

Schießpulver	0,193 l Gas
Weißes Pulver	0,406
Nitroglycerin	0,800
Schießbaumwolle	0,801
Bronolith	3,234 .

Der Bronolith läßt sich von verschiedener Kraft herstellen, so daß man mit demselben nach Bedarf eine hebende, rechte schiebende oder eine zermalmende (brisante) Wirkung erzielen kann. Nach den uns vorliegenden amtlichen Bescheinigungen haben sich die bezüglich der Wirkung des Bronoliths angeführten Eigenschaften vollkommen bewahrt. Das Laden erwies sich ganz gefahrlos, die Detonation erfolgte mit einem dumpfen Knall, worauf bei vollständiger Explosion eine sehr mächtige Rauchentwicklung beobachtet wurde, welche die Respiration nicht belästigte, selbst dann nicht, wenn sie infolge des Auspfeifens der Schüsse stärker auftrat.

Die Sprengung war in Pribram in fester, quarzreicher, grobkörniger Grauwacke und festem grobkluftigen Diorit eine vollständige; in einem Falle, bei sehr zäher, dichter, quarzreicher und feinkörniger Grauwacke, die erfahrungsgemäß sehr ungünstig wirkt (da das 47 cm tiefe, 23 cm weite Bohrloch, bei einer Vorgabe von 47 cm mit 22 cm Ladung 65 p. c. Bronolith und 25 cm Schlussetten mit Sand versehen worden war), piff wohl das Bohrloch aus und wiederholte sich dies bei nochmaliger Ladung; allein auch der Sprengversuch mit Dynamit Nr. 1 blieb in diesem Falle wirkungslos.

Auch in Idria gaben die Sprengversuche im festen massiven Dolomit, in kurzklüftiger, sehr fester Dolomitbreccie, im Lagersandsteine, sowie im Dolomitzkonglomerate sehr gute Resultate. Behufs Durchführung weiterer Versuche hat Idria den Bezug einer größeren Anzahl Bronolithpatronen eingeleitet; auch in den der königl. ungarischen Bergdirektion Nagybania unterstehenden Werken sind Sprengversuche mit Bronolith im Zuge. (Österr. Ztschr. 31. 57.)

Ermittlung des Mineralölgehaltes in Fetten und Harzen, von A. GAWALOVSKI.

Zur quantitativen Ermittlung des Mineralölgehaltes in verseifbaren Fetten und Harzen werden 20–30 g des Fettes oder Harzes in einer größeren Porzellanschale mit einer aus 15–20 g festem Ätzkalk und 100–150 ccm Wasser erzeugten Kalilauge verseift und der Seifenleim, zuletzt über gelindem Feuer bis zur Trockne verdampft, der Seifenrückstand in lauwarmem Wasser gelöst, diese mehr oder weniger stark emulsierte Lösung in einen geräumigen Scheidetrichter gebracht, die an der Porzellanschale haftenden Seifenreste mit heißem Wasser nachgespült, die Seifenlösung nach dem Erkalten im Scheidetrichter selbst mit 10–15 cm Petroleumäther ausgeschüttelt und alles der Ruhe überlassen. Man sieht nach 6–8 Stunden die nunmehr geklärte Unterlage ab, wäscht die Petroleumätherschicht wiederholt mit lauwarmem Wasser, bis eine Probe des abgeschiedenen Waschwassers beim Umschütteln nicht mehr schäumt und zerlegt die weißliche Seifenlösung mit verdünnter Schwefelsäure. Die angesäuerte Unterlage, wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und im Trichter abgeschieden, ergibt die Fettsäuren der Fette und des Harzes in ätherischer Lösung. Letztere abgedunstet, hinterläßt die Fettsäurehydrate, an deren Gewicht 3,25 p. c. abzuziehen sind, um hydratreie Fettsäuren zu erhalten. Die ursprüngliche Petroleumätherschicht, welche anfangs aus der alkalischen Seifenlösung im Trichter abgeschieden wurde, dunstet man bei gelinder Wärme ab, trocknet im Luftbade, resp. über Schwefelsäure und wiegt das verbleibende Mineralöl. Vergleichende Versuche mit bekannten Mischungen von Mineralölen und verseifbaren Fetten ergaben vollkommen befriedigende Resultate. (Nach Rundschau; durch Pol. Potizbl. 38. 51.)

Galvanischer Anstrich für Eisen und Guß aus metallischem Zink, von A. NEUJEAN und C. DELAITE. Dieses Verfahren ist ein wirklicher galvanischer Anstrich und eignet sich hauptsächlich für eiserne oder gußeiserne Gegenstände, welche wegen ihrer großen Dimensionen, oder weil sie an einem festen Orte liegen, nicht in geschmolzenem Zink eingetaucht werden können; auch ist dieser Anstrich weit billiger, als das Galvanisieren auf nassem Wege, obwohl ebenso haltbar wie jenes. Die Wirkung dieses Anstriches beruht auf der Eigenschaft des metallischen Zinks, in Berührung mit dem Eisen einen galvanischen Überzug zu bilden, und zwar wirkt das Eisen hierbei als elektro-negatives Medium, wird daher gegen die Oxydation durch Luft oder Wasser fast unempfindlich. Man gebrauche das äußerst feine Pulver aus metallischem Zink und mische es mit einem Öle oder einer speziellen Mixtur mit Zusatz eines Sikkativs. Die Behandlung dieser Farbe ist dieselbe, wie bei allen anderen Anstrichen, und wird mittels gewöhnlichen Pinsels auf Eisen oder Guß angebracht. Ein einziger Anstrich genügt, jedoch ist es besser, zweimal die Objekte anzustreichen, um alle Teile gut zu decken, und erhält man eine stahlgraue Farbe, welche unberührt bleiben oder bronziert, oder auch mit einer beliebigen Farbe überzogen werden kann. Der galvanische Anstrich schützt das Eisen vor Verrostung. Es ist anwendbar als erster Anstrich bei eisernen Brückenkonstruktionen, bei Kandelabern, bei Trägern, sämtlichen Kesselschmiedearbeiten, Reservoiren, bei Schiffsbauten (dessen Anwendung bei Seeschiffen seinen Widerstand gegen Seewasser bewiesen hat), bei Apparaten in Zuckerfabriken etc. Es ist noch zu bemerken, daß man bei jedesmaligem Gebrauche nur das nötige Quantum präparieren soll, und zwar in den Verhältnissen von 8 kg galvanischem Zink, 2 kg Sikkativ und 7 l Öl. Dieser Anstrich wurde auf der internationalen Elektrizitäts-Ausstellung zu Paris 1881 prämiert. (Ztschr. f. deutsch-österreich. Eisen-Ind.; D. Ind.-Ztg. 1883. 67.)

Inhalt: Baeyer, A., Benzoylessigsäure 183. — Barth, L. v., und J. Schreder, Verh. der Benzoesäure in der Kalkschmelze 183. — Beilstein, F., und E. Wiegand, Ätherische Öle 184. — Bergmann, E., Ameisensäure und Essigsäure in den Pflanzen 184. — Bernthsen, A., Flüssiges Dinitrotoluol 178; Base $C_{10}H_{13}N$ 184. — Bohn, R., und K. Heumann, p-Azophenol 178. — Bronlith, ein neues Sprengmaterial 191. — Conrad, M., und M. Guthzeit, Barbitursäurederivate 178. — Cross, C. F., und E. J. Bevan, Chemie der Bastfaser 177; Oxydation der Cellulose 177. — Dehérain, P. P., Stickstoffgewinnung und Verlust des Bodens 187. — Dehérain, P. P., und L. Maquenne, Buttersäureferment der Ackererde 184. — Doeberner, O., und W. v. Miller, Chinolindin 184. — Emich, Fr., Verh. der Rindsgalle zur Hüfner'schen Reaktion 188. — Gabriel, S., Nitrosomethylbenzolverb. 178. — Gawalowski, A., Ermitt. des Mineralölgeh. in Fetten und Harzen 191. — Henninger, A., Methämoglobin 188. — Hentschel, W., Phenylhierte Kohlenensäureäther 178. — Hesse, O., Hydroconchinin und Conchinin 184. — Hill, H. B., und Ch. F. Mabery, Tetrabrompropionsäuren 177. — Hinsberg, C., Oxalsäurederivate des m-Nitro-p-Toluidins 183. — Hofmann, A. W., Krystall. Cumidin 183. — Japp, F. R., Lophin 181. — Kiliani, H., Saccharin und Saccharins. 177. — Lellmann, E., Deriv. des Diphenyls 178; Chem. Verh. der drei Isomeren Phenylendiamine 183. — Leplay, H., Mais 186. — Meyer, V., Benzole 178. — Michaelis, A., und A. Reese, Aromat. Antimonverb. 183. — Mulder, E., Cyanursäure 177. — Neujean, A., und C. Delaite, Galvan. Anstrich für Eisen und Guß aus metall. Zink 192. — Neville, R. H. C., und A. Winther, Orcin 178. — Oudemans, A. C., Spez. Rotationsvermögen des Apocinchonins und des Hydrochlorapocinchonins 184. — Perkin, W. H., Diazideriv. des Nitrobenzylcyanids 181. — Poleck, Th., Ferrum reductum 190. — Pott, R., und W. Preyer, Chem. Veränd. des Hühnerereis bei der Bebrüt. 189. — Quillart, Aluminiumbenzoate 183. — Ritthausen, H., Verh. des Legumins zu Salzlösungen 184. — Salomon, G., Chemie des Harns 189. — Schneider, C., Acidum benzoicum 190. — Schwarz, Neue Körper aus dem Steinkohlenteer 178. — Schwebel, P., Opt. Drehungsvermögen einiger Salze des Nicotins 184. — Shenstone, W. A., Alkaloide der Brechnuß 184. — Staedel, W., Geschichte der Metanitrile 184. — Tiemann, F., Dreibas. Phenylameisensäureäther 181. — Tiemann, F., und R. Ludwig, Isomere Nitrometoxylbenzaldehyde 181. — Timirjaseff, K., Verteilung der Energie im Sonnenspektrum u. das Chlorophyll 186. — Tobias, G., Anilidbild. 184. — Valenta, E., Fiederichöl 184. — Veley, V. H., Bromhydrin aus Glycerin 177. — Wallach, O., Überführung von Toluylendiamin in ein neues Amidokresol und in γ -Orcin 183; Gew. von Azo- und Diazoverb. 184. — Wallach, O., und B. Fischer, Gesch. der Azofarbstoffe 183. — Wallach, O., und E. Schulze, Azo- und Diazoverb. vom Phenylendiamin 183. — Webster, C. S., Veget. Fasern 177. — Wegscheider, R., Isovanillin 181. — Witt, O. N., und E. G. P. Thomas, Indulgingruppe 183. — Zuntz, N., und Bahlmann, Bedeut. der Amidsabstanzen für die tier. Ernährung 190.

Gesucht ein technischer Leiter für eine Ultramarinfabrik. Kapital-Einschuß erwünscht. Offerten unter Hc. 0872 an Haasenstein & Vogler in Hamburg.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

APR 16 1883

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6-8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

Wochenbericht.

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Planchud, Über die *Reduktion der Sulfate durch Algen und die Bildung natürlicher Sulfide*. (C. r. 96. 1363-65. [26.*] Dec. 1882.)

W. Flight, Über *zwei neue Aluminiumminerale: Evigtokit und Liskeardit*. Das erste Mineral stammt aus dem Kryolithlager von Grönland. Vf. giebt ihm die Formel $Al_2F_6 + 2CaF + H_2O$. Es ist dem Aussehen nach dem Kaolin ähnlich. Der Liskeardit ist ein weißes, krystallinisches Mineral mit einem Stich ins Blaue. Es hat die Formel $3R_2O_3As_2O_5 + 16H_2O$, wo $R = Al$ und Fe ist. (Chem. N. 47. 44. 26. [18.] Januar. London, Chem. Soc.)

W. Demel, Über den *Dopplerit von Aussee*. Aus diesem Minerale läßt sich eine Substanz, $C_{12}H_{12}O_6$, isolieren, welche jedenfalls als Säure aufzufassen ist. Man kann den Dopplerit als das Calciumsalz einer oder mehrerer Säuren aus der Reihe der Humussubstanzen betrachten. (Monatsh. f. Chem. 3. 763-69. Ende Nov. [19.*] Okt. 1882. Troppau.)

Reuben Haines, *Analyse des Helvits von Virginia*. Spezifisches Gewicht 4,306. Zusammensetzung: 32,32 SiO_2 , 11,47 BeO , 2,68 Al_2O_3 , 45,38 MnO , 1,85 FeO , 0,64 CaO , 0,39 K_2O , 0,92 Na_2O , 4,50 S , 0,30 Glührückstand. (Chem. N. 47. 6. 5. Jan.)

E. Ludwig und A. Renard, *Analyse des Vesuvian von Ala und Monzoni*. Der Vf. hat dieses Mineral auf Veranlassung von TSCHERMAK neu analysiert. Eine Krystallgruppe, von Ala stammend (spez. Gew. 3,427), hatte folgende mittlere Zusammensetzung: 37,36 SiO_2 , 0,18 TiO_2 , 4,02 Fe_2O_3 , 0,39 FeO , 16,30 Al_2O_3 , 36,65 CaO , 3,02 MgO , Spuren Alkali, 2,89 H_2O . Ein Krystall von Monzoni ergab: 37,50 SiO_2 , 0,28 TiO_2 , 3,76 Fe_2O_3 , 0,33 FeO , 16,23 Al_2O_3 , 36,31 CaO , 3,13 MgO , Spuren Alkali, 2,14 H_2O . (Bull. du Musée Royal d'hist. nat. de Belgique 1. 1-3.)

E. Ludwig, *Chemische Untersuchung des Danburits vom Scopi in Graubünden*. Durch H. HOSEUS in Basel kam Vf. in den Besitz eines Mineral, welches für die Schweiz ein neues Vorkommen bezeichnete. In seiner Grundform und seinem optischen Verhalten hat es Ähnlichkeit mit dem Danburit von RUSSEL in New-York, welchen vor kurzem E. DANA (Ztschr. f. Krystallographie 5. 183) beschrieben hat, zeigte. Der Vf. hat eine Analyse desselben ausgeführt, welche ergab: 48,52 Kieselsäure, 23,77 Benzoesäureanhydrid, 23,03 Calciumoxyd, 0,30 Magnesiumoxyd, Spuren von Eisen, Aluminium, Mangan. Aus diesen Zahlen ergibt sich durch Rechnung die kleinste Formel $Si_2B_2CaO_8$. Das Mineral hat also auch in der chemischen Zusammensetzung Übereinstimmung mit dem Danburit von Danbury, sowie dem Danburit von RUSSEL in New-York. Das Mineral von diesen beiden Fundorten wurde von SMITH und BRUSH, resp. von COMSTOCK analysiert. Der Vf. stellte die von diesen Analytikern erhaltenen Zahlen mit den obigen für den Danburit vom Scopi zusammen:

	Danbury	RUSSEL	Scopi
SiO ₂	48,15	48,23	48,52
Bo ₂ O ₃	27,15	26,93	28,77
CaO	22,37	23,24	23,03
MgO	0,40	—	0,30
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	0,30	0,47	Spuren
Mn ₂ O ₃	0,56	—	
Glühverlust	0,50	0,63	

Der Danburit ist in Hinsicht auf seine chemische Zusammensetzung als die Calciumverbindung einer Borkieselsäure von der Formel $\text{Si}_2\text{Bo}_2\text{H}_2\text{O}_8$ zu betrachten. (Sitzungsb. der Wien. Akad. I. Abt. **86**. Nov. 1882.)

Boussingault, *Auftreten von Mangan an der Oberfläche der Gesteine*. (Ann. Chim. Phys. [5.] **27**. 289—311. Nov. 1882; C.-Bl. 1882. 644.)

F. R. Schlagdenhauffen, *Gegenwart von Arsen in den Mineralwässern von Barèges*. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **6**. 475—80. Dez. 1882.)

N. Joly, *Versuch zur Feststellung der wahren Natur des Glairins oder Naregins und die Bildungsweise dieser Substanz in den schwefelhaltigen Mineralwässern der Pyrenäen*. Die unter dem Namen Glairin bekannte Abscheidung aus den schwefelhaltigen Thermen der Pyrenäen ist eine sehr zusammengesetzte Substanz, in der sich als wesentliche Elemente eine Menge pflanzlicher und tierischer Überreste befinden. Verschiedene anorganische Substanzen (Schwefelkrystalle, Schwefeleisen, Kieselsäure etc.) sind darin in größerer oder kleinerer Menge mit dem eigentlichen Glairin gemischt und vermehren dessen Masse. Die stickstoffhaltige Substanz, welche in gelöstem Zustande in den Schwefelwässern enthalten ist, scheint zum großen Teil ein Zersetzungsprodukt der vegetabilischen und animalischen Substanzen zu sein, welche von den in den Wässern lebenden oder gelebt habenden Organismen abstammen. Durch Beobachtungen über die Veränderungen von Kadavern in den genannten Quellwässern konnte der Vf. die sich in wenigen Monaten vollziehende Bildung einer Substanz beobachten, welche die größte Ähnlichkeit mit dem Glairin besitzt, was er als eine Bestätigung seiner Ansicht über die Entstehungsweise des letzteren betrachtet. (C. r. **95**. 1194—95. [11.*] Dez. 1882.)

Theodor Poleck, *Analyse der Kronenquelle zu Salzbrunn in Schlesien*. 1000 g Wasser dieser Quelle enthalten folgende Bestandteile:

Chlornatrium	0,05899 g	Strontiumdicarbonat	0,00280 g
Natriumsulfat	0,18010	Mangandicarbonat	0,00181
Kaliumsulfat	0,04085	Eisendicarbonat	0,00913
Natriumdicarbonat	0,87264	Aluminiumphosphat	0,00036
Lithiumdicarbonat	0,01140	Thonerde	0,00047
Calciumdicarbonat	0,71264	Kieselsäure	0,03460
Magnesiumdicarbonat	0,40477		
		Summe	2,33057 g

(Journ. prakt. Chem. **27**. 45—48. Jan. Breslau.)

Dieulafoy, *Über das Vorkommen von Lithion, Strontian und Borsäure in den Mineralwässern von Contrexeville und Schinznach (Schweiz)*. (C. r. **95**. 999—1001. [20.*] Nov. 1882.)

H. Byasson, *Untersuchung der Wässer einiger Flüsse und Quellen aus dem Centralgebiete der französischen Pyrenäen*. Die Flüsse und kalten Quellen aus dem Centralstrom der Pyrenäen besitzen einen geringen und veränderlichen Mineralgehalt. Die an Salzen ärmsten Wässer sind die aus den granitreichsten Thälern. Das vorherrschende Salz ist Calciumcarbonat, hierauf folgt das Natriumsilikat; die Sulfate und Chloride sind verhältnismäßig wenig reichlich vertreten; alle Wässer sind lithionhaltig. Die medizinischen Schwefelwässer derselben Gegend unterscheiden sich nicht allein durch ihre Temperatur und ihren Schwefelgehalt, sondern auch durch den höheren Reichtum und die Natur der darin enthaltenen Salze, welche hauptsächlich alkalische Sulfate, Chloride und Silikate sind. Die folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der untersuchten Wässer und zwar den Gehalt derselben in 1 l.

	Wasser von Barèges	Wasser von Cavarnie	Wasser von Latour	Wasser von Gaubie	Wasser von Camblascon	Öffentlicher Springbrunn. von Luz	Quelle von Maison-Soule- Barat bei St.-Sauveur	Quelle von Rieunizot bei Cauterets	Quelle des Garos von Marne	Wasser der öffentlichen Springbrunnen von Cauterets
Gesamtgewicht des Eindampf- ungsrückstandes . . .	g 0,0907	g 0,0923	g 0,0653	g 0,0393	g 0,0730	g 0,1640	g 0,0900	g 0,1186	g 0,1300	g 0,0920
Hydrotimetertgrad . . .	9°	9°	4°	4°	7°	16°	8°	9°	15°	10°
Calciumcarbonat . . .	0,0441	0,0508	0,0209	0,0114	0,0307	0,0718	0,0406	0,0518	0,0617	0,0423
Magnesiumcarbonat . . .	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Eisencarbonat . . .	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	0,0045	Spuren	Spuren
Lithiumcarbonat . . .	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	0,0007	Spuren	Spuren
Natriumsilikat . . .	0,0110	0,0104	0,0131	0,0010	0,0132	0,0301	0,0202	0,0289	0,0305	0,0201
Calciumsulfat . . .	0,0137	0,0115	0,0071	0,0049	0,0102	0,0471	0,0072	0,0214	0,0253	0,0178
Natriumsulfat . . .	0,0101	0,0122	0,0106	0,0058	0,0073	0,0028	0,0105	0,0023	0,0025	0,0017
Aluminiumsulfat . . .	0,0103	0,0071	0,0035	0,0029	0,0055	0,0040	0,0068	0,0031	0,0033	0,0029
Natriumchlorid . . .	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	0,0051	0,0012	Spuren	Spuren
Kalisalze . . .	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Organische Substanzen und Ammoniaksalze . . .	0,0050	0,0070	0,0090	0,0040	0,0070	0,0026	0,0010	0,0038	0,0060	0,0070

B: (Journ. pharm. chim. [5.] 7. 54—56. Januar.)

7. Analytische Chemie.

A. Tschirch, *Mikrochemische Reaktionsmethoden im Dienste der technischen Mikroskopie*. (Arch. Pharm. [3.] 17. 801—12. Ende Nov. 1882.)

E. J. Mills und J. Takamine, Über die *Absorption verdünnter Reagenzien durch Baumwolle, Wolle und Seide*. Um diese Absorption quantitativ zu bestimmen, nehmen die Vff. von den betreffenden Reagenzien (verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure oder Kalilauge) in eine Flasche, welche sie längere Zeit bei konstanter Temperatur liessen. In die Flüssigkeit wurde dann ein bekanntes Gewicht des Gewebes (in der Regel 3 g) gebracht. Nach Ablauf mehrerer Wochen wurde das Gewebe herausgenommen und ein abgemessenes Volum der Flüssigkeit titriert. Die Verminderung des Gehaltes gab ein Maß für die Absorption. Im zweiten Teile ihrer Arbeit beschäftigen sich die Vff. mit der Feststellung des Verhältnisses der Absorption gemischter Flüssigkeiten. (Chem. N. 46. 299—300. 29. [21.] Dez. 1882. London, Chem. Soc.)

Hermann Werner, *Beeinträchtigung der Rhodaneisenreaktion durch Salze der alkalischen Erden*, Die salpetersauren Salze und Chloride der Alkalierdmetalle können die Eisenreaktion mit Rhodankalium bedeutend schwächen, ja, wenn sie in größeren Mengen vorhanden sind, sogar verhindern. (Ztschr. anal. Chem. 22. 44—45. Jan. [17. Aug.] 1882. Breslau.)

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp, *Darstellung der Kohlensäure* behufs der Bestimmung des Stickstoffes als Gas. Vor kurzem (82. 409) hat BERNTHSEN darauf aufmerksam gemacht, daß man bei gasanalytischen Bestimmungen des Stickstoffes zu hohe Resultate erhält, wenn man die zur Austreibung der Gase benutzte Kohlensäure nicht im Rohre, sondern aus Marmor und in einer gewöhnlichen Gasentwicklungsflasche entwickelt und zwar wegen der im Marmor eingeschlossenen Luft. Die Vff. haben sich überzeugt, daß man von Luft völlig freie Kohlensäure erhält, wenn man dieselbe mittels konzentrierter Schwefelsäure aus Kreide bereitet, welche zerrieben, gewaschen und an der Luft getrocknet war. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 1. 92.)

Albert Orth, *Über mechanische und chemische Bodenanalyse*. (Ber. Chem. Ges. 15. 3025—34. 8. Jan. [27. Nov.] 1882.)

C. R. C. Tichborne, *Darstellung einer Seifenlösung zur Härtebestimmung des Wassers*. Nach dem Vorschlage des Vfs. kann man die Normalseifenlösung durch Neutralisation von Normalnatronlauge mit Ölsäure und Auffüllen mit Alkohol bis zur gewünschten Verdünnung herstellen. Als Indikator für die Neutralität bedient er sich hierbei einer Lösung von Phenolphthalein. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1. 383.)

F. Urech, *Messungen der Ausscheidungs geschwindigkeit von Kupferoxydul durch Invertzucker aus Fehling'scher Kupferlösung*. (Ber. Chem. Ges. 15. 2687—90. 27. [14.] Nov. Stuttgart.)

E. Reichardt, *Die Maßanalyse in der Pharmakopöe*. Vortrag, gehalten in der Generalversammlung des Deutschen Apothekervereins zu Berlin. (Arch. Pharm. [3.] 20. 881—91. Ende Dez. 1882.)

L. Pebal, Über die *mechanische Scheidung von Mineralien*. Der Vf. kommt nach der Bemerkung von DOELTER (82. 603) nochmals auf den Gegenstand zurück, indem er namentlich die Behauptung DOELTER's, daß, wenn man die Trennung des Mineralpulvers, wie der Vf. vorgeschlagen hat, unter Wasser vornimmt, leicht Verluste eintreten könnten, zurückweist. Um die Bildung größerer Klumpen infolge von Lufteinschlüssen zu vermeiden, soll man das Pulver nicht gleich mit Wasser mischen, sondern zuerst von einer Stelle aus langsam Wasser (oder Weingeist) aufsaugen lassen und dann erst in eine größere Menge Wasser bringen. Das weitere Verfahren gestaltet sich dann etwa folgendermaßen.

Man beschickt mehrere nicht zu große Bechergläser mit destilliertem Wasser, bringt in das erste derselben das vorher angefeuchtete Gesteinspulver, senkt in dieses ein Ende des mit einer Drahtspule umgebenen Eisenstabes und schließt, während man das Wasser lebhaft bewegt, den Strom. Dann taucht man den Elektromagnet in das zweite Glas, unterbricht den Strom und wiederholt dieses Verfahren so lange, als der Magnet im ersten Glase noch Teilchen anzieht. Sind so alle magnetischen Teilchen in das zweite Glas gebracht, so fährt man genau so, wie vorher mit dem zweiten und dritten, dann mit dem dritten und vierten Glase u. s. f., bis endlich der Magnetstab im vorletzten Glase keinen Rückstand mehr hinterläßt und sammelt schließlich den Inhalt des letzten Glases auf einem, den Inhalt aller übrigen Gläser auf einem zweiten Filter. Verfährt man in dieser Weise mit einiger Sorgfalt, so werden auch Substanzverluste leicht vermieden werden.

Allerdings darf hierbei noch ein Umstand nicht übersehen werden, nämlich das be-

kannte Verhalten diamagnetischer fester Körper in diamagnetischen Flüssigkeiten, wonach die Abstossung in Anziehung übergeht, wenn der Diamagnetismus der Flüssigkeit stärker ist, als der des festen Körpers. (Monatsh. f. Chemie **3**, 723—25. Ende Nov. [5. Okt.] 1882. Graz.)

Leo Liebermann, *Nachweis der schwefligen Säure im Weine*. (Ber. Chem. Ges. **15**, 2553—55. 13. Nov. [15. Aug.] 1882. Budapest.)

E. Mulder u. A. S. Hamburger, *Bestimmung der Halogene in den Kohlenstoffverbindungen*. Das folgende bezieht sich auf die vorzügliche Kalkmethode, welche wir, wie es scheint, **LIEBIG** verdanken. In erster Linie wird die Anwendung von reinem Kalk empfohlen, zu dessen Darstellung Calciumcarbonat, welches durch Fällung erhalten worden ist, dient. Man erhitzt es in einer Verbrennungsröhre in einem Strome von Wasserstoff, welchen man aus reinem platinirten Zink und Schwefelsäure entwickelt, bis Barytwasser nicht mehr getrübt wird. Der so erhaltene Kalk bildet ein sehr leichtes Pulver. Die Analyse wird übrigens wie gewöhnlich ausgeführt; die dazu nötige Röhre wird mit einer kleinen U-Röhre verbunden, welche eine verdünnte Lösung von Silbernitrat enthält und zur Kontrolle, sowie zur Regelung der Verbrennung dient. Die Röhre, in welcher die Zersetzung bewirkt wird, muß einen Durchmesser von 0,6 cm und eine Länge von 30 cm haben. Zwei Brombestimmungen, mit der symmetrischen Dibrombernsteinsäure ausgeführt, ergaben 57,8 und 57,9 p. c. (ber. 57,9). Man hatte dazu 6 g Kalk verwendet. (1 g Brom verlangt 0,35 g CaO).

Es giebt Fälle, wo die Kalkmethode nicht zum Ziele führt. **MULDER** hatte Gelegenheit, dies an einem eklatanten Beispiele zu erfahren, nämlich bei der Analyse des Benzolhexachlorides (von welchem bis jetzt noch keine Chlorbestimmung ausgeführt worden zu sein scheint). Er fand in vier Bestimmungen 57,4, 58,2, 58,5 und 58,4 Chlor, während unter Anwendung von Kalk mit Natriumnitrat 73,0 (ber. 73,2) erhalten wurde. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **1**, 156—57. Okt. [Juni] 1882. Utrecht.)

Haldor Topsøe, *Methode zur Bestimmung des Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffes in Auflösungen, die Schwefelwasserstoff enthalten*. Die Methode beruht darauf, daß der Schwefelwasserstoff zuerst durch überschüssiges Kaliumpermanganat unter Anwendung geeigneter Vorsichtsmaßregeln vollständig zu Schwefelsäure oxydiert und dann das dabei ausgeschiedene Brom und Jod (HCl bleibt unverändert) durch wässrige Schwefelsäure wieder in die entsprechenden Wasserstoffverbindungen verwandelt wird. (Ztschr. analyt. Chem. **22**, 5—10. Jan.)

J. Biel, *Zur Untersuchung einiger Bromide*. Um Bromnatrium oder Bromkalium etc. mittels Silbernitrat auf einen Gehalt von Chlor zu prüfen, muß man zuvor die Abwesenheit aller anderer Verunreinigungen konstatieren, welche die Prüfung auf Chlor unsicher machen könnte. Man hält deshalb folgenden Gang ein:

1. Einer klaren Lösung des Salzes in Wasser (1 g zu 9 g) werden vier Tropfen Chlorbariumlösung zugesetzt. Es darf keine Trübung eintreten, widrigenfalls kohlen- oder phosphorsäure oder schwefelsäure Salze zugegen sind; 2. 1 g Salz wird in 9 g verdünnter Schwefelsäure gelöst. Die Lösung muß farblos bleiben, auch wenn sie zum Kochen erhitzt wird. Hierdurch werden sowohl bromsaure als salpetersäure Salze ausgeschlossen, da erstere die Lösung in der Kälte, letztere dieselbe in der Hitze durch Freimachen von Brom gelb färben; 3. der Lösung von 1 g Salz in 9 g Wasser wird etwas Eisenchloridlösung und Chloroform zugesetzt und geschüttelt. Das sich am Boden des Cylinders absetzende Chloroform darf nicht violett gefärbt sein, wodurch Jodsalze nachgewiesen würden.

Nachdem diese Versuche gemacht und negativ ausgefallen sind, kann man zur Bestimmung des Chlorgehaltes schreiten. Der Prüfung muß ein scharfes Trocknen des zerriebenen Salzes vorhergehen. Bei Bromnatrium muß besonders auf völliges Austrocknen gesehen werden, weil dieses Salz von den Fabriken nicht als wasserfreies Salz, wie die übrigen Chlor-, Brom- und Jodsalze, geliefert wird, sondern mit vier Äquivalenten Krystallwasser, als $\text{NaBr} + 4\text{aq}$. Infolge dieses 25 p. c. betragenden Wassergehaltes schmilzt das Salz beim Trocknen und bildet eine feste Salzkruste, welche erst wieder vom Uhrglase abgekratzt, zerrieben und aufs neue einer Hitze von 150° ausgesetzt werden muß, ehe man das zur Untersuchung nötige Quantum abwägt.

Was nun die Bestimmung mit Silber anlangt, so zieht Vf. das titrimetrische Verfahren der Pharmacopoea germanica dem gewichtsanalytischen vor, weil es schneller und bequemer ist. Da es in den meisten Fällen wünschenswert ist zu wissen, nicht nur ob, sondern auch um wieviel das zulässige Maß an Chlorgehalt überschritten ist, so hat er für jedes der unten angegebenen Salze berechnet, wieviel Silberlösung dieselben brauchen, wenn sie bis zu 10 p. c. mit Chlorsalzen verunreinigt sind. Man löst nun 3 g des betreffenden, scharf getrockneten Salzes in Wasser zu 100 ccm, pipettiert 10 ccm davon in ein Becherglas, setzt einen Tropfen Kaliummonochromatlösung hinzu und läßt so lange

Silberlösung zulaufen, bis der Inhalt des Becherglases nicht mehr gelblichweiss, sondern rötlich erscheint. Die Silberlösung wird dargestellt durch Auflösen von 1,7 g reinen salpetersauren Silbers in Wasser zu 100 ccm:

	BrK	BrNa	BrNH ₄	BrLi	
Wenn 0,3 g an Silberlösung in Kubikzentim. verbrauchten					so sind enthalten an Chloriden
	25,2	29,1	30,6	34,5	0 p. c.
	25,4	29,3	30,9	34,9	1 "
	25,5	29,5	31,1	35,2	2 "
	25,7	29,8	31,3	35,6	3 "
	25,8	30,0	31,6	35,9	4 "
	26,0	30,2	31,9	36,3	5 "
	26,1	30,4	32,1	36,7	6 "
	26,3	30,6	32,4	37,0	7 "
	26,4	30,9	32,6	37,4	8 "
	26,6	31,1	32,9	37,7	9 "
	26,7	31,3	32,2	38,1	10 "

(Pharm. Ztschr. f. Rufsl. 22. 1—3. 2. Jan.)

W. Foster, Über das Verhalten des Stickstoffes der Steinkohlen bei der trockenen Destillation nebst einigen Bemerkungen über die Bestimmung des Stickstoffs in Steinkohlen und Koks. Man begegnet in den Lehrbüchern in der Regel der Angabe, dass die Steinkohle 2 p. c. Stickstoff enthalte, welche beim Erhitzen der Kohle in geschlossenen Gefässen als Ammoniak entweicht. Der Vf. fand, dass nur ein kleiner Teil des Stickstoffs in dieser Weise fortgeht. Durhamkohle, welche 1,70 p. c. Stickstoff enthielt und 74,46 p. c. Kohle hinterliess, wurde abgewogen und in einer an den Enden zugeschmolzenen Verbrennungsröhre erhitzt; das entweichende Gas befreite man, indem man es durch Salzsäure leitete, von dem Ammoniak. Hierauf leitete man dasselbe durch eine zweite Verbrennungsröhre, welche Kalkhydrat enthielt, wodurch sich abermals Ammoniak bildete. In dieser Weise wurde gefunden, dass von dem Gesamtstickstoff der Kohle nur 14,5 p. c. als Ammoniak, 1,56 p. c. als Cyan und 35,26 p. c. als Stickstoff entweichen, während 48,68 p. c. im Koks verbleiben. (Chem. N. 46. 299. 29. [21.] Dezember 1882. London, Chem. Soc.)

F. Kratschmer und Sztankovánszky, Maßanalytische Bestimmung der Phosphorsäure. (Ztschr. anal. Chem. 21. 523—630. Nov. 1882.)

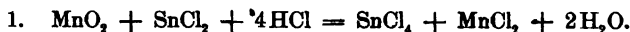
P. de Gasparin, Über die Bestimmung der Phosphorsäure in den Ackererden. 20 g fein gepulverte Erde werden in einer Porzellanschale mit fünffach verdünnter Salzsäure übergossen; nachdem alles Aufbrausen aufgehört hat, setzt man 80 ccm Königswasser (3 Tle. Salzsäure, 1 Tl. Salpetersäure) hinzu und digeriert im Wasserbade, bis die Flüssigkeit sirupdick geworden ist. Hierauf verdünnt man mit destilliertem Wasser, filtriert und wäscht auf dem Filter mit heissem Wasser aus. Das Filtrat versetzt man mit überschüssigem Ammoniak, trocknet den gut ausgewaschenen Niederschlag, zerreibt ihn, glüht in einer Platinschale und nimmt ihn mit verdünnter Salpetersäure (1:40) wieder auf, worauf man nochmals filtriert. Das Filtrat, welches durch die vorhergehende Behandlung frei von Kalk, Eisenoxyd und Kieselsäure ist, enthält sämtliche Phosphorsäure. Man bringt es auf dem Wasserbade durch Abdampfen auf ein geringes Volum, um sodann mit Molybdänsäure zu fällen. Der Niederschlag wird ausgewaschen, in Ammoniak gelöst und die Phosphorsäure dann als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt. (C. r. 96. 314—15. [29.*] Januar.)

K. Broockmann, Bestimmung der Phosphorsäure und der Magnesia. Anstatt das Ammoniummagnesiumphosphat zu glühen, empfiehlt der Vf., dasselbe nach gehörigem Auswaschen auf dem Filter direkt in Salpetersäure zu lösen, ebenso das an den Wandungen des Fällungsgefässes etwa haften gebliebene; die Lösung in einen gewogenen Tiegel zu bringen, zur Trockne einzudampfen und dann zu glühen. (Ztschr. anal. Chem. 21. 551—52. Dezember 1882.)

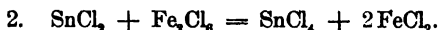
Edgar F. Smith, Bestimmung der Borsäure. Der Vf. schlägt vor, die Borsäure durch eine Lösung von Mangansulfat zu fällen und die Mischung mit dem gleichen Volum Alkohol zu verdünnen. Der entstandene flockige Niederschlag von Mangano-borat,

MnB_2O_7 , ist in der alkoholischen Lösung vollkommen unlöslich. Dasselbe wird abfiltriert und in der Flüssigkeit durch Titrieren mit Chamäleon das überschüssige Mangan bestimmt. (Chem. N. 46. 286—87. 22. Dez. 1882.)

J. W. Chalmers Harvey, *Neues Verfahren zur schnellen volumetrischen Bestimmung des Mangansuperoxydes*. Das Verfahren beruht darauf, daß Mangansuperoxyd, wenn es mit Zinnchlorür und Salzsäure erhitzt wird, Zinnchlorid und Manganchlorür giebt, nach der Gleichung:



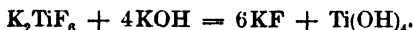
Setzt man nun Eisenoxyd im Überschusse zu, so wird das überschüssige Zinnchlorür zu Zinnchlorid oxydiert und eine entsprechende Menge Eisenchlorür gebildet, nach:



Das Eisenchlorür endlich wird durch Kaliumdichromat titriert. (Chem. N. 47. 2—3. 5. Jan. [29. Dez. 1882.] Maryport Iron Works.)

A. Weller, *Zur Erkennung und Bestimmung des Titans*. (Ber. Chem. Ges. 15. 2592 bis 2599. 13. Nov. [29. Okt.] 1882. Darmstadt.)

Fr. Stolba, *Acidimetrische Bestimmung des Kaliumtitanofluorides*. Vf. versuchte K_2TiF_6 ähnlich wie K_2SiF_6 acidimetrisch zu bestimmen:



Ti = 48 gesetzt, sollte 1 ccm Normallauge 0,06002 g wasserfreiem K_2TiF_6 äquivalent sein. Die betreffenden Titrationen, ausgeführt unter Anwendung von Lackmüstinktur oder von Phenolphthalein als Indikator, gaben nur annähernde und zwar stets etwas zu hohe Resultate. Wurde jedoch eine Lauge genommen, deren Titer mit reinem K_2TiF_6 gestellt war, so waren alsdann die Resultate recht befriedigend. Gelegentlich dieser Versuche fand Vf. in Übereinstimmung mit MARIIGNAC, die Löslichkeit des K_2TiF_6 in Wasser bei 21°C. gleich 1 : 78,6. In Lösungen mancher Alkalisalze ist K_2TiF_6 schwieriger als im Wasser löslich; so braucht 1 Tl K_2TiF_6 bei 22°C.:

563 Tl. einer KNO_3 -Lösung von 21 p. c.	
520 " " " " " "	8 "
562 " K_2SO_4 -Lösung " "	9 "
370 " " " " " "	5 "

(Listy chem. 7. 86—88. Dez. 1882. Prag, Techn. Labor. d. böhm. Techn.)

Eugen Wiegand, *Bestimmung der Titansäure neben Eisen*. (Ztschr. anal. Chem. 21. 510—16. Nov. 1882.)

E. T. Plimpton und E. E. Graves, *Über eine neue Methode zur Bestimmung der Halogene in flüchtigen organischen Verbindungen*. Der Vf. bringt eine gewogene Menge der Flüssigkeit in die Röhre eines gläsernen Bunsen'schen Brenners; diese Röhre ist U-förmig gebogen: über dem Ende derselben ist ein trompetenförmig gebogenes Trichterrohr aufgestellt, dessen anderes Ende mit zwei U-Röhren verbunden ist; beide sind mit Bimssteinstücken, die mit Kalilauge befeuchtet sind, gefüllt, worauf eine Silbernitrat enthaltende Waschflasche folgt, welche endlich mit einer Sprengelpumpe verbunden ist. Hierdurch werden die Verbrennungsprodukte durch den ganzen Apparat gesaugt. Nachdem die Flamme des Brenners entzündet ist, verflüchtigt man die gewogene Flüssigkeit durch gelindes Erwärmen. Nach Beendigung des Versuches wäscht man die Kalilauge aus den U-Röhren aus, erhitzt diese mit schwefliger Säure, um einige Chlorate etc. zu reduzieren, setzt Salpetersäure hinzu und fällt die Lösung mit Silbernitrat. Der Versuch dauert 15 bis 20 Minuten. Es wurden zwölf Versuche mit verschiedenen Flüssigkeiten angestellt, von denen die flüchtigste, Äthylbromid, bei 39°, und die am wenigsten flüchtige, Acetylenbromjodid, bei 150° siedete. Die Resultate stimmten mit der Rechnung überein. (Chem. N. 47. 44. 26. [18.] Jan. London, Chem. Soc.)

J. Nessler und M. Barth, *Über Untersuchungen von Branntwein*. (Ztschr. anal. Chem. 22. 33—43. Jan.)

E. Meissl, *Über den Nachweis von Benzoesäure und Borsäure in der Milch*. (Ztschr. anal. Chem. 21. 531—33. Nov. [Mai.] 1882. Wien.)

Wilh. Bachmeyer, *Nachweis organischer Säuren im Phenol*. Während die gebräuchlichsten anorganischen Säuren im konzentrierteren Zustande, selbst rauchende Salpetersäure, den wässrigen Auszug von Sapan- oder Brasilienholz auf Zusatz des ersten Tropfens entfärben, dann aber die rote Färbung bei reichlicherem Zusatz ganz prägnant wieder hervortreten lassen, verhalten sich die organischen Säuren mit Ausnahme des

Phenols insofern verschieden, als ein Überschuss der Säure die Farbe nicht wieder hervortreten lässt, sondern noch mehr entfärbt. Phenol macht, wie gesagt, hiervon eine Ausnahme, indem es so recht seine Alkoholnatur geltend macht und die Farbe nur sehr wenig verändert. Vf. hat in obiger Beziehung Essigsäure, Oxalsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Harnsäure, Benzoesäure, Hippursäure, Salicylsäure, Gerbsäure geprüft und bei allen diesen Entfärbung der Farbstofflösung dauernd wahrgenommen. Auch die Empfindlichkeit dieser Reaktionen ist eine sehr weitgehende. Es dürfte daher ein wässriger Auszug von Rotholz dazu geeignet sein, jede Verunreinigung des Phenols durch andere organische Säuren entdecken zu können. Auch zur Unterscheidung von Salicylsäure und Phenol bei Abwesenheit anderer Säuren ist es geeignet, sowie zur Beurteilung der beiläufigen Konzentration der stärkeren Mineralsäuren. (Ztschr. anal. Chem. 21. 548. Nov. 1882. Bamberg.)

Wilh. Bachmeyer, *Nachweis von Soda in Milch*. Der Vf. empfiehlt hierzu die Anwendung einer Tanninlösung. (Ztschr. anal. Chem. 21. 548—49. Nov. 1882. Bamberg.)

H. Meyer, *Quantitative Bestimmung der gesamten Alkaloide der Chinarinde*. Die ausgedehnten Untersuchungen des Vf. haben zu folgenden Resultaten geführt.

1. Durch Auskochen fein pulverisierter Chinarinde mit frisch dargestelltem Kalkhydrate und 90prozentigem Alkohol während einer Stunde wird die totale, in der Rinde vorkommende Menge von Alkaloiden in Auflösung gebracht. 2. Eine vorhergehende Maceration mit verdünnter Schwefelsäure oder schwefelsäurehaltigem Alkohol, welcher Konzentration dieser auch sein möge, kann nur dort von Einfluss sein, wo die Extraktion sehr unvollständig ist, sowie bei der Methode von PROLLIUS, kann jedoch das bei der Kalkalkoholauskochung erhaltene Resultat nicht erhöhen. 3. Bei der Absonderung der Alkaloide ist die Ausschüttelung bei weitem der Präzipitation vorzuziehen. 4. Die Abscheidung von Chinovasäure, Chinovine und wachsähnlichem Fette geschieht ohne Verlust, wenn das alkoholische Infus vor der Verdampfung mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuss vermischt wird und dann die Verdunstung allmählich und unter Umrühren stattfindet. Die Masse ist dann in feinflockigem Zustande in der Flüssigkeit verteilt und lässt sich schnell und leicht aussüßen. 5. Nur durch wiederholte Auskochung und Dephlagierung des Chinakalkes ist der totale Gehalt an Alkaloiden zu gewinnen. 6. Die von dem Vf. angegebene modifizierte Kalkalkoholmethode kann innerhalb zwölf Stunden den Alkaloidgehalt erkennen lassen oder in Rücksicht auf die im Laboratorium disponiblen Stunden innerhalb zwei Tagen beendet sein. 7. Jede andere Weise von Extrahieren des Chinapulvers, als: durch verdünnte Säuren (DE VELJ, HAGER), Gemenge von Chloroform und Acet. glaciale (EYKMAN), oder von Chloroform, Alkohol und Ammoniak (PROLLIUS), liefert ungenügende Resultate; bei allen bleiben erhebliche Mengen Alkaloid in der Rinde zurück. 8. Die Methode von GUNNING und PROLLIUS geben hohe Resultate, da Unreinigkeiten, wie Chinovasäurekalk, Chinovinekalk und wachsähnliches Fett für Alkaloide angesehen und in Rechnung gebracht werden. (Arch. Pharm. [3.] 17. 722—36 und 812—24. Okt. und Nov. 1882.)

A. Rémont, *Bestimmung der Salicylsäure in der Milch und in der Butter*. Der Vf. hat vor kurzem (82. 829) ein Verfahren zur raschen Bestimmung der Salicylsäure in alkoholischen Getränken veröffentlicht. Er hat dasselbe seitdem zur Bestimmung des salicylsauren Natrons, das man der Milch zum Zwecke der Konservierung zusetzt, angewendet. Man nimmt 20 ccm der zu untersuchenden Milch und schüttelt dieselbe in einer Epruvette mit 2—3 Tropfen Schwefelsäure hinreichend stark, um das Koagulum aufzuheben und eine homogene Masse herzustellen. Hierzu setzt man 20 ccm Äther, anfangs langsam, um den Schaum zu beseitigen, später schneller, und schüttelt so lange, daſs der Äther nur zum Teil emulgiert ist. Nach der Ruhe dekantiert man 10 ccm der ätherischen Lösung, dampft diese in einer Probirröhre ein, welche etwa in der Mitte ihrer Höhe eine Marke hat, die einem Volum von 10 ccm entspricht. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt ein Rückstand von Butter, welchen man mit 10 ccm 40 prozentigem Alkohol kocht und überlässt das Ganze der Abkühlung. Man hat jetzt 10 ccm Lösung, welche alle Salicylsäure, die in einem gleichen Volum Milch vorhanden war, enthält; diese gieſst man auf ein Filter und fängt 5 ccm in einer graduirten, 15 mm weiten Röhre auf, wozu man 2—3 Tropfen Eisenchloridlösung (1:100) setzt und vergleicht die Intensität der violetten Färbung mit einer Flüssigkeit, welche man auf dieselbe Weise aus reiner Milch darstellte, der man 0,1—0,2 g salicylsaures Natron per Liter zugesetzt hat.

Die Untersuchung der Butter kann auf dieselbe Weise geschehen; man nimmt davon 10 g, kocht diese mit 50 ccm 40 prozentigem Alkohol und unterwirft die Flüssigkeit der kolorimetrischen Prüfung. (Bull. Par. 38. 547—48. 5. Dez. 1882.)

A. Gawalowski, *Bestimmung der Gerbsäure in Gerbmateriellen, Lohbrühen und Gerbstoffabfällen*. (Ztschr. anal. Chem. 21. 552—53. Nov. 1882.)

Emil Pfeiffer, *Zur quantitativen Analyse der Muttermilch nebst einem Anhang über Kuhmilch.* (Ztschr. anal. Chem. 22. 14–20. Wiesbaden.)

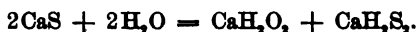
J. Moritz, *Bestimmung des Endpunktes bei Zuckerbestimmungen nach Fehling in sehr verdünnten Lösungen.* In diesem Falle, besonders wenn der Niederschlag misfärbig ist und sich gar nicht oder schwer absetzt, bringt man einen oder zwei Tropfen der Flüssigkeit durch ein kleines Filter auf eine weiße Porzellanplatte und prüft in der bekannten Weise mit Essigsäure und Ferrocyankalium auf Kupfer. (Ztschr. anal. Chem. 22. 43 bis 44. Jan. [Aug. 1882.] Geisenheim.)

8. Technische Chemie.

R. Helmhaacker, *Studien über die Antimonhüttenprozesse.* 1. *Darstellung des Regulus antimonii.* (B.- u. H.-Ztg. 42. 1–3 und 23–26. 5. und 19. Jan.)

Henry Pemberton, *Fabrikation von Pottasche aus Feldspat.* Der Vf. weist durch eine Kalkulation nach, daß die Darstellung der Pottasche aus Feldspat durch Behandlung desselben mit Flußspat und Schwefelsäure in ökonomischer Hinsicht nicht vorteilhaft ist. (Chem. N. 47. 5–6. 5. Jan.)

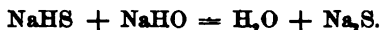
Walter Weldon, *Über eine neue Methode zur Fabrikation von Natriumsulfid.* Die Frage nach einer billigen Darstellungsweise von Natriumsulfid hat die Sodafabrikanten schon seit langer Zeit beschäftigt, indem man früher hoffte, die Bildung der Sodarrückstände ganz vermeiden zu können durch Überführung des Natriumsulfats in Natriumsulfid und sodann in Natriumcarbonat unter Wiedergewinnung des gesamten Schwefels. Die dahin zielenden Bestrebungen sind sämtlich erfolglos geblieben, und gegenwärtig ist der Gedanke, Soda unter Bildung von Natriumsulfid als Zwischenprodukt zu fabrizieren, wohl definitiv aufgegeben, besonders auch infolge der vor einigen Jahren vom Vf. gemachten Beobachtung, daß ein Schwefelnatrium, welches bei der Zersetzung durch Kohlensäure ein von Schwefel freies Carbonat zu liefern vermag, durch keine industriell anwendbare Methode geschmolzen werden kann. In neuerer Zeit ist aber eine Nachfrage nach Schwefelnatrium entstanden, welches als solches in der Gerberei, zum Bleichen von Jute, zur Darstellung von Farben (Zinksulfid) und zu anderen Zwecken Verwendung findet. Diese Nachfrage hat zu einer industriellen Darstellungsweise des Natriumsulfids Veranlassung gegeben, welche von HELBIG herrührt. Wenn Sodarrückstände mit Wasser unter einem Druck von ca. 5 Atmosphären digeriert werden, so setzt sich der größte Teil des Schwefelcalciums mit dem Wasser nach folgender Gleichung um:



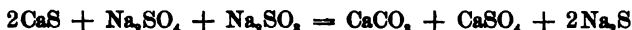
Die erhaltene Lösung von Calciumsulfhydrat liefert bei Zersetzung mit Natriumsulfat Natriumsulfhydrat.



Bis zu diesem Punkte war auch WELDON bereits vor einigen Jahren gelangt, es fehlte ihm jedoch eine geeignete Methode, um das Natriumsulfhydrat in Natriumsulfid zu verwandeln. Im Laboratorium wird diese Überführung bekanntlich durch Zusatz von Natriumhydrat bewirkt nach der Gleichung:



Die Anwendung von fertigem Ätznatron in der Fabrikation würde aber das Produkt zu sehr verteuern. HELBIG umgeht die Verwendung von Ätznatron, indem er der Mischung von Sodarrückstand und Natriumsulfat, welche er mit Wasser digeriert, eine gewisse Menge Rohsodaschmelze, d. h. ein Gemenge von Schwefelcalcium und Natriumcarbonat, zusetzt. Da bei der Zersetzung des Schwefelcalciums neben Calciumsulfhydrat Kalkhydrat entsteht, letzteres aber die zugesetzte Soda in Ätznatron überführt, so ist der Erfolg die Bildung von Natriumsulfid aus dem Sulfhydrat. Der ganze Prozeß läßt sich durch die Gleichung:



ausdrücken.

Die Operation wird in eisernen, mit Rührwerk versehenen Digestoren vorgenommen, die durch Einpressen von Dampf erhitzt werden. Nach vollendeter Reaktion zieht man die Lösung des Natriumsulfids ab, filtriert sie und dampft auf 32° B. ein. Alle fremden Salze scheiden sich aus und werden ausgekrückt, beim Erkalten der konzentrierten Lösung kristallisiert wasserhaltiges Natriumsulfid, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Statt des Natriumsulfats kann in dem beschriebenen Prozeß auch eine äquivalente

Menge von Natriumcarbonat in Form von Sodarohschmelze gebraucht werden. Dies Verfahren zieht HELBIG vor, weil dabei ein geringerer Druck zur Zersetzung erforderlich ist, wie bei Anwendung von Natriumsulfat.

Während in den meisten Büchern angegeben ist, daß Natriumsulfid an der Luft rasch Sauerstoff absorbiert, hat HELBIG gefunden, daß das nach seiner Methode dargestellte Sulfid nur sehr langsam sich oxydiert; er schreibt dies seiner Freiheit von Ätznatron zu. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1. 429; Chem. Ind. 5. 370. Dez. 1882.)

P. Guyot, *Versuche über die Calcination des Alaunsteines von Tolfa zur Fabrikation von Alaun und Aluminiumsulfat.* (C. r. 95. 1001—3. [20.*] Nov. 1882.)

Maurice Keil, *Praktisches Verfahren zum Schweißen des englischen Gußstahles.* (D. Ind.-Ztg. 1882. 487—88. 6. Dez. 1882.)

Wilh. v. Dadelen, *Vernickelung von Eisen.* (WIECK'S d. illustr. Gew.-Ztg.; D. Ind.-Ztg. 1882. 486—87. 6. Dez. 1882.)

Eug. Borgmann, *Über das Verhältnis von Glycerin und Alkohol im Wein.* (Ztschr. anal. Chem. 22. 58—60.)

R. Fresenius und Eug. Borgmann, *Analyse von reinen Naturweinen.* Die Arbeit enthält eine Untersuchung verschiedener Rot- und Weißweine aus dem königl. bayrischen Hofkeller in Würzburg; verschiedener Weißweine von H. W. SCHLAMP in Nierstein a. Rh., von SEB. BALBACH jün. daselbst, mehrerer Sorten Liebfrauenmilch, verschiedener weißer und roter Bordeauxweine, Moselweine, ferner einiger aus Most selbst erzeugter Weine, sowie selbst dargestellter Obstweine. Es wurde darin bestimmt Alkoholextrakt, freie Säuren, Mineralstoffe, Glycerin, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kalk, Kali, Magnesia; woran die Vf. eine Diskussion über die gegenseitigen Verhältnisse der einzelnen Weinbestandteile knüpfen:

Alkohol zu Glycerin, Extrakt zu freier Säure, freie Säuren zu Mineralstoffen, Mineralstoffe zu Extrakt, Phosphorsäure zu Magnesia und zu Mineralstoffen, Kali zu Mineralstoffen. (Ztschr. anal. Chem. 22. 46—53.)

Ernst Schmidt und H. Roemer, *Über das Vorkommen kohlenstoffreicher, freier Fettsäuren in pflanzlichen Fetten.* Als Ergänzung zu den Beobachtungen von VAN DER BECKE (80. 546) und v. RECHENBERG (81. 746) teilen die Vf. ihre Untersuchungen über Kokkelskörner, Muskatbutter und Lorbeerfett mit, welche ergeben, daß auch diese Fette relativ große Mengen kohlenstoffreicher freier Fettsäuren enthalten. (Arch. Pharm. [3.] 21. 34—38. Ende Jan. Halle a. S.)

Ach. Livache, *Über den Einfluß gewisser Metalle auf Öle.* Die Einwirkung der Metalle auf Öle, besonders auf die trocknenden, ist von CHEVREUL eingehend untersucht worden. Aus dieser Untersuchung geht hervor, daß unter gewissen Umständen die Metalle einen beträchtlichen Einfluß auf die Oxydation der Öle üben. Leinöl z. B. wird rasch trocknend, wenn es in dünner Schicht auf eine Bleiplatte ausgestrichen wird. Der Vf. ist hierdurch zu der Annahme veranlaßt worden, daß dieser Einfluß noch beträchtlicher sein müßte, wenn man die Metalle nicht in dünnen Blättern, sondern als fein verteiltes Pulver anwendet. Diese Ansicht ist durch die Versuche in der That bestätigt worden und es hat sich gezeigt, daß das Blei hierbei am energischsten wirkt. Das Metall wurde durch Zink gefällt, dann durch Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und zuletzt im Vakuum getrocknet. Wenn man das trockne Pulver mit einer gewissen Menge Öl befeuchtet und der Luft aussetzt, so bemerkt man bald eine Gewichtsvermehrung, welche nach kurzer Zeit ihr Maximum erreicht, und zwar um so schneller, wenn das Öl zu den trocknenden gehört.

Vf. stellt die Resultate in folgender Tabelle zusammen:

Untersuchte Öle	Größte Gewichtszunahme		Vermehrung des Gewichts, der in den betreffenden Ölen enthaltenen Fettsäuren nach 8 Mon.
	Nach 2 Tagen	Nach 7 Tagen	
Leinöl	14,3 p. c.	—	11 p. c.
Nußöl	7,9	—	6
Mohnöl	6,8	—	3,7
Baumwollsaamenöl	5,9	—	0,8
Bucheckernöl	4,3	—	2,6
Sesamöl	—	2,4 p. c.	2,0
Erdnußöl	—	1,8	1,3
Rüböl	—	2,9	0,9
Olivöl	—	1,7	0,7

Mit Ausnahme des Baumwollsamensöles zeigt sich, daß die Gewichtszunahmen nahezu proportional sind mit denjenigen, welche die in den Ölen enthaltenen Fettsäuren nach Ablauf mehrerer Monate erleiden. Der Vf. meint, daß diese Resultate nicht ohne ein gewisses Interesse für die Technik sind. Zuerst kann das Verhalten der Öle zu fein verteiltem Blei dazu dienen, um die trocknenden Öle (Leinöl, Nußöl, Bucheckernöl, Mohnöl und Baumwollsamensöl) von den nicht trocknenden zu unterscheiden; so dürfte sich z. B. die häufige Verfälschung des Olivenöles mit Baumwollsamensöl leicht nachweisen lassen. Ferner könnte man daraus auch für die Firnisbereitung einen Nutzen ziehen, indem man das Öl nicht zu kochen, sondern bloß mit verteiltem Blei längere Zeit umzurühren, vielleicht noch besser über Eisen- oder Zinkblech laufen zu lassen braucht, auf dessen Oberfläche man galvanisch gefälltes Blei verteilt hat. Die so erhaltenen Firnisse zeigen sich immer weniger gefärbt und besitzen eine größere Flüssigkeit, als die in gewöhnlicher Weise bereiteten. (C. r. 96. 260—63. [22.*] Jan.)

G. Wolf, *Pyroxylin*. Nach folgender Darstellungsmethode erhält Vf. ein Präparat, das sich in 60 Tln. Ätheralkohol zu einer vollkommen klaren farblosen Lösung von der Konsistenz des gewöhnlichen Kollodiums löst. 20 Tle. ungetrockneten krystallisierten Kaliumnitrates werden im Porzellanmörser verrieben und mit 36 Tln. gewöhnlicher Schwefelsäure von 1,84 spez. Gewicht gemischt. Nach dem Erkalten bringt man 1 Tl. reiner hygrokopischer Watte mit dem Pistill so unter die Mischung, daß sofort vollständig gleichmäßige Durchtränkung stattfindet. Nach 10 Minuten bringt man die Watte in einen seitlich durchlöchernten Trichter, den man in ein mit Wasser gefülltes Gefäß taucht. Dieses Tauchen wiederholt man in frischem Wasser so oft, als das Ab laufende noch saure Reaktion zeigt, worauf man schließlich noch mit siedendem Wasser auswäscht. Endlich drückt man die Feuchtigkeit zuletzt zwischen Fließpapier ab, zerzupft und trocknet dann bei gelinder Wärme. (Pharm. Ztschr. f. Rufsl. 22. 4. 2. Jan.)

Kleine Mitteilungen.

Reduktion des oxydierten Eisens mit Kohlenoxydgas, von RICH. ÅKERMAN. Veranlaßt durch BELL's bekannte Untersuchungen über die Reduktion der Eisenerze u. s. w. (71. 401. 354; 72. 782 und 77. 663) ließ der Vf. durch SÄRNSTRÖM in Stockholm eine Reihe von 45 Proben anstellen, deren Resultate hier im Auszuge folgen.

Zu denselben wurde Eisenoxyd verwendet, dessen Oxydationsgrad 99,9 war ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 100$); dabei war die Maximaltemperatur 950° .

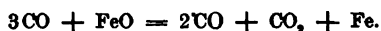
Aus diesen Versuchen ergab sich zunächst, daß Eisenoxyd sich sehr leicht zu Magnetit, Fe_3O_4 , reduzieren läßt, und daß Eisenoxydul seinen O stärker zurückhält wie der Magnetit seinen Überschufs an O, daß aber der Unterschied zwischen den Verbindungskräften dieser Oxydationsgrade doch lange nicht so groß ist, wie der zwischen Magnetit und Eisenoxyd. Schon bei einer 20fachen Verdünnung mit CO_2 und bei 450° reduziert das CO das Eisenoxyd zu Magnetit; bei $300\text{—}350^\circ$ kommt man dagegen auch nicht weiter, wenn der CO_2 -Gehalt des Gasgemenges auch nur 2,1 mal vom CO-Volum beträgt. Erhöht man aber die Hitze auf $850\text{—}950^\circ$, so reduziert CO den Magnetit, auch wenn 2,6 Vol. CO, auf 1 Vol. CO vorhanden; aber 1 Vol. CO und 3 Vol. CO_2 wirken auch bei 900° auf den Magnetit nicht ein.

Hiernach kann BELL's Gleichgewichtslage für Magnetit auf alle Mischungen von CO und CO_2 ausgedehnt werden, die für 100 Vol. CO zwischen 300 und 2000 Vol. CO_2 liegen. Und daraus folgt, daß in einer Schichtstärke von 2 mm alles Eisenoxyd leicht in Magnetit reduziert wird, ohne daß eine weitere Reduktion erfolgt, mindestens so lange CO mit wenigstens 3 Vol. CO_2 vermischt ist und die Hitze 900° nicht übersteigt. Ganz anders dagegen verhält sich dies bei Eisenoxydul, wie bei Oxyd. Die Versuche haben die geringe Beständigkeit desselben deutlich erwiesen, da dessen Oxydationsgrad ganz unbemerkt passiert wurde, und die Unsicherheit einer dem Oxydul wirklich entsprechenden Gleichgewichtslage ist genügend bewiesen. Bei einem Gasverhältnis von 0,4 und weniger und bei 850° oder etwas mehr Temperatur läßt sich Oxydul leicht und größtenteils reduzieren, aber eine vollständige Reduktion gelang bei keinem Versuch, wenn einmal auch nur ca. 1 p. c. Oxydul übrig blieb, und dabei war CO noch mit 40 p. c. gemengt. Es scheint fast, daß die CO_2 bei 900° Hitze in dieser Beziehung vorteilhaft ist.

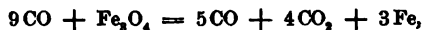
Die Versuche berechtigten durchaus nicht zu der Annahme, daß zwischen dem Eisenoxyd und Magnetit eine andere Sauerstoffverbindung liegt, da alle als Produkt nur Magnetit lieferten. Dagegen haben die Versuche, bei denen sich Magnetit, aber nicht Oxydul reduzieren ließ, im Allgemeinen ein sauerstoffreicheres Produkt wie Oxydul ergeben; doch waren die Resultate zu verschieden und die Oxydationsgrade zu niedrige, um daraus auf eine solche Zwischenstufe

schließen zu können, und eine Verbindung wie $9\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ oder $\text{Fe}_{11}\text{O}_{12}$, ist doch mehr wie unwahrscheinlich. Die Oxydationsgrade zwischen 70 und 75 p. c. sind nur als zufällige Verbindungen anzusehen, bedingt durch die Kraft, mit welcher Magnetit seinen O fest hält, und durch die große Neigung des Oxyduls, etwas mehr O aufzunehmen, um damit Magnetit zu bilden. Verschiedene Proben lieferten viel niedrigere Oxydationsgrade wie den des Oxyduls, ohne daß eine einzige nur metallisches Eisen ergab, was ebenfalls für mechanische Gemenge spricht; auch waren die Resultate so verschieden, daß man ein Suboxyd nicht annehmen kann, sondern nur Gemenge von metallischem Eisen, Oxydul und vielleicht auch Magnetit. Alle Reduktionsversuche haben demnach die Annahme anderer Verbindungen des Eisens mit dem O, als die bisher bekannten, nicht gerechtfertigt. Alle Versuche ferner, die unter Oxydul reduzierten Proben mittels gleicher Mengen CO und CO_2 zu Oxydul zu oxydieren, mißlangen; die Resultate waren nur ein Gemenge von Oxydul und Metall. Aber zwei Versuche lieferten merkwürdigerweise höhere Stufen wie Oxydul. Jenes Verhalten bedingte ohne Zweifel der Umstand, daß die Proben durch die früheren Reduktionen gesintert und wohl auch mit C verbunden waren.

Diese Oxydationsversuche genügen keinesfalls, um diesen Widerspruch und den Temperatureinfluß dabei aufzuklären; die Reduktion muß mit H geschehen, um jede Störung durch C zu vermeiden. Aus allem geht nur soviel ziemlich sicher hervor, daß das Oxydul kaum ein bestimmtes Gleichgewichtsverhältnis bedingen kann, bei welchem die reduzierende und oxydierende Einwirkung des CO und der CO_2 einander aufheben. Die Reduktionskraft desselben Gasgemenges ($\text{CO} \cdot \text{CO}_2$) erhöht sich, wenn die Temperatur von 300 bis 850° steigt; andererseits zeigen auch die Oxydationsversuche, daß die oxydierende Einwirkung des Gemenges auf metallisches Eisen mit der Temperatur wächst. Bei einem Versuch hielt man die Temperatur $1\frac{1}{2}$ Stunden lang nur auf ca. 400° , wobei sich soviel C abschied, daß die Probe überlief; ging man hingegen schnell auf 850 — 900° , so lagerte sich nur wenig C ab, und dies stimmt mit BELL überein. War 1 Vol. CO sogar mit 6,8 Vol. CO_2 gemengt, so lagerten sich Spuren von C beim Schmelzpunkt des Zinks ab; metallisches Eisen war da nicht vorhanden, mithin ist für die Zerlegung des CO Eisenmetall nicht erforderlich, wie L. GRUNER annimmt (71. 513. 524). Obgleich die Versuche noch lange nicht alles aufklären, so haben sie doch die Maximal- und Minimalmengen an CO_2 und CO angegeben, mit denen man den drei Oxydationsstufen des Eisens O entziehen kann. Schon bei 450° kann 1 Vol. CO mit mindestens 20 Vol. CO_2 gemengt sein, und wirkt doch noch auf das Oxyd reduzierend; geht man auf 900° , so verliert das Oxyd sogar in CO freier Kohlensäure Sauerstoff. Um dem Magnetit bei 850° O zu entziehen, darf das Gas mindestens nicht über 3 Vol. CO_2 enthalten, soll dies aber bei 300 — 350° geschehen, so darf die CO_2 nicht 2 Vol. übersteigen. Um endlich Oxydul zu erzielen, darf auf 1 Vol. CO nicht mehr wie $\frac{1}{2}$ Vol. CO_2 im Gasgemenge vorkommen. Hieraus läßt sich nun der geringste Kohlenbedarf eines Hochofens berechnen, wenn es möglich wäre, die Erzreduktion ausschließlich mit Kohlenoxyd auszuführen. Nach Aufnahme des ganzen O aus dem Eisenoxydul dürfen die Hochofengase nämlich auf 2 Vol. CO höchstens 1 Vol. CO_2 enthalten. Das Maximum, soweit es von der Oxydulreduktion mit CO abhängt, ist also:



Damit das Oxydul mit CO vollständig reduzierbar wird, müssen also für jedes Äq. Eisen wenigstens 3 Äq. CO vorhanden sein, und als Ausdruck für die Volumenmengen von CO und CO_2 unter einander erhalten wir, wenn das Erz sich weiter oben im Ofen im Oxydationsgrade des Magnetits befindet:



was darthut, daß 5 Vol. CO höchstens von 4 Vol. CO_2 begleitet sein dürfen, während dieselben 5 Vol. CO_2 soweit die Reduktion von Magnetit abhing, doch von mindestens 10 Vol. CO, hätten begleitet sein können. Bestand das Erz von Anfang an aus Oxyd, so bedeutet endlich die Gleichung:



daß die entweichenden Gase, wenn die Endreduktion mit CO erreicht werden soll, mindestens gleiche Volume CO und CO_2 enthalten müssen, während doch Oxyd sich zu Magnetit reduzieren läßt mit bis 20 fachem CO_2 -Gehalte. Aus diesen Umständen erhellt am besten, wie ungeheuer die mit der Reduktion verbundenen Schwierigkeiten mit den abnehmenden Oxydationsgraden des Eisens wachsen, und daß die Endreduktion des Oxyduls viel mehr CO braucht, als zur teilweisen Reduktion höherer Oxydationsstufen nötig ist. Die erste Bedingung für alleinige Erzreduktion mittels CO ist also die, daß auf 1 kg Fe mit dem Gebläsewinde wenigstens

$$3\text{C}:\text{Fe} = 3 \times 12:56 = 0,643 \text{ kg C}$$

verbrannt wird.

Berücksichtigt man noch 4 p. c. C, den das Roheisen aufnimmt, so erhält man:

$$(3 \times 12 + 0,04 \times 56) : 56 (1 + 0,04) = 0,657 \text{ kg C.}$$

War das Erz reiner Magnetit, so wurde pro Kilogramm nicht destillierbaren C höchstens aufgegeben:

$$(3 \times 56 + 4 \times 16) : [(9 \times 12) \cdot (3 \times 12 + 0,04 \times 56) : (3 \times 12)] = 2,03 \text{ kg}$$

reiner Magnetit, dann wäre der Gehalt der abziehenden Gase an CO₂ und CO dem Volum nach 0,80 und dem Gewichte nach 1,26. War das Erz aber reines Oxyd, so hatte man:

$$(2 \times 56 + 3 \times 16) : [(6 \times 12) \cdot (3 \times 12 + 0,04 \times 56) : (3 \times 12)] = 2,10 \text{ kg}$$

Oxyd, und die Gasmischung 1,00, resp. 1,57.

Wir sehen also, daß, soll die Reduktion nur mit CO erfolgen, mit der Gebläseluft mindestens 64,3 kg C auf 100 kg reduziertes Eisen verbrannt werden müssen. Nun ist wider Erwarten diese Menge in den Hohöfen oft bedeutend geringer, während die Gase nicht oxydreicher sind. Und es folgt daraus, daß die Errückung im Hohofen nicht bloß mit CO erfolgt, sondern auch mit C. Die Furcht vor Wärmeverlusten bei der Kohlenstoffreduktion gegenüber der Oxydreaktion hat das interessante Faktum zuwege gebracht, daß der Kohlenverbrauch jetzt in jenem Falle geringer ist, wie er bei der Oxydreaktion nie hätte sein können. Die verlorene Wärme ist dort aber durch heißere Gebläseluft zu ersetzen, wodurch das Roheisen wieder kohlenstoffärmer und durch die Überhitzung an den Formen auch siliciumreicher wird.

Der Kohlenverbrauch beim Hohofenprozesse hängt hauptsächlich von der Reduzierbarkeit der Erze ab und derselbe ist in vielen Fällen kaum weiter zu vermindern. Nur durch sehr heiße Gebläseluft mit gleichzeitiger Zuführung von Kohlenoxyd könnte noch Brennstoff erspart werden; dabei müßte dieses Gas aber noch billiger wie im Hohofen selbst darstellbar sein. Das Oxydgas darf dabei nicht, wie BELL will, mit Wasserstoffgas gemengt sein, denn dieses befördert hauptsächlich die Reduktion durch Kohlenstoff, welcher die Oxydgasszuführung gerade entgegen wirken würde. (B.- und H.-Ztg. 42. 16—17.)

Über gefärbte ätherische Öle, von CARL HOOK. Gelegentlich einer Untersuchung ätherischer Öle prüfte Vf. das Verhalten von Ol. chamomill., Ol. absinth. und Ol. millefol. im Spektralapparate und fand, daß dieselben sehr interessante Absorptionsverhältnisse zeigen. Sie geben drei Absorptionsstreifen im Rot und Orange, und zwar bei den FRAUNHOFER'schen Linien B, C und C'. Obwohl nun diese drei Öle ziemlich verschieden gefärbt erscheinen, so erblickt man bei der spektroskopischen Untersuchung die Streifen in ganz derselben Lage. Dies spricht dafür, daß dieselben einen Farbstoff gemeinsam enthalten. Destilliert man diese Öle, so enthält man anfangs farblose Produkte, bei 150° jedoch gehen grüne und blaugrüne Anteile und bei 280° und darüber intensiv blaue Destillate über. Diese letzteren zeigen auch die Streifen am deutlichsten, so daß also dem blauen Anteile die Absorptionen zuschreiben sind. Es lag nahe, die Untersuchung auch auf das blaue Öl, welches man bei der trocknen Destillation von Galbanum erhält, auszudehnen. Über letzteres und über das blaue Öl der Matricaria chamomilla liegen Mitteilungen von MÖSSMER und KACHLER vor, welchen sich neuerdings hinsichtlich des blauen Öles aus Resina guajaci peruviana aromatica und eines blauen Produktes aus Ol. valerianae Untersuchungen von A. KOPP anschließen. Blaue Öle erhält man ferner, wie FLÜCKIGER angibt, bei der Destillation der Öle von Ferula Sumbul, Nectandra Puchury, Pogostemon Patchuly und Asa foetida.

Eine beträchtliche Quantität blauen Destillates giebt auch, wie Vf. gefunden hat, das Öl von Inula Helenium. Er hat sich diese blauen Öle, welche sämtlich erst bei 280° übergehen, dargestellt und fand bei der spektroskopischen Prüfung, daß dieselben alle die nämlichen Absorptionslinien geben. Hieraus geht hervor, daß diese Öle, wenn auch vielleicht die chemische Zusammensetzung nicht dieselbe ist, doch alle denselben blauen Farbstoff (Azulen) gemeinsam haben. Es scheint, daß dieser blaue Körper manchmal schon in der Pflanze vorgebildet ist oder doch bei der Destillation mit Wasserdampf erzeugt wird, während man ihn in anderen Fällen erst durch Zersetzung bei höherer Temperatur erhält. Diese Zersetzung, welche bei Galbanum durch trockne Destillation bewirkt wird, wird wohl bei der Destillation genannter Öle auf ganz ähnlichem Vorgange beruhen. Einen wesentlichen Einfluß auf die Ausbeute an blauem Produkte übt auch das Alter des zu destillierenden Öles aus, indem etwas verharzte Öle größere Mengen an blauen Partien ergaben, als es bei gleichen Quantitäten frischen Öles der Fall war. Der blaue Farbstoff ist an der Luft sehr unbeständig, denn die Färbung geht bald in ein schmutziges Braun über; dagegen zeigt eine Probe des blauen Öles aus Galbanum, welches vor einigen Jahren dargestellt und in ein Glasrohr eingeschmolzen wurde, noch ganz unverändert die tief dunkle asurblaue Farbe.

KACHLER giebt an, daß auch der Dampf dieser höher siedenden Teile von Ol. chamomill. und Ol. galbani von tief blauer oder violetter Farbe sei. Um zu konstatieren, ob dies wirklich

der Fall ist, leitete der Vf. den Dampf dieser Öle durch ein weites Glasrohr, welches auf einer Temperatur von ca. 300° erhalten wurde. Wäre nun der Dampf wirklich blau gefärbt, so müßte man durch das Spektroskop eine Absorption wahrnehmen können. Thatsächlich ist dies jedoch nicht der Fall. Nur an jenen Stellen, bei welchen sich der Dampf wieder etwas abgekühlt und sich zu kondensieren angefangen hatte, sah man Absorptionallinien. Diese stimmten indes genau mit denen des flüssigen Öles überein, so daß also die scheinbare Blaufärbung des Dampfes nur von den kondensierten Teilen herrührt, während der eigentliche Dampf farblos ist. (Pharm. Arch. [3.] 21. 17—18. Jan. Bern.)

Über Terpentintöl und seine Verfälschungen, von H. E. ARMSTRONG. Vf. hat zahlreiche Terpentintölsorten des Handels untersucht und gefunden, daß dieselben hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen von der Formel $C_{10}H_{16}$ bestehen, unter denen man mit Sicherheit drei Klassen unterscheiden kann: Terpene, Citrene und eine dritte, deren Repräsentant das Sylvestren, der charakteristische Bestandteil des russischen Terpentintöles ist. Unter Terpenen versteht er diejenigen Kohlenwasserstoffe, welche gegen 156° C. siedend, unter Citrenen die vom Siedepunkte 176—178°. Französisches Terpentintöl, welches von *Pinus maritima* stammt, zeigt im allgemeinen eine sehr gleichförmige Qualität und ein ziemlich konstantes Rotationsvermögen. Bei Anwendung einer Säule von 200 mm Länge betrug der Wert von α_D durchschnittlich -60 bis -61°. Das Drehungsvermögen wurde unter Anwendung monochromatischen Lichtes bestimmt, da der SOLEIL'sche Apparat für Terpentintöl nicht benutzbar ist.

Amerikanisches Terpentintöl. Dasselbe soll hauptsächlich aus *Pinus Australis* und *Pinus toeda* gewonnen werden. Die Darstellung geschieht nach einer Mitteilung von TH. F. WOOD in Wilmington durch Erhitzen des rohen Terpentins auf 316° F. (158° C.). Wenn alles beigemengte Wasser entwichen ist und fremde Substanzen, wie Rinde, Blätter etc. herausgefischt sind, wird ein dünner Strahl kaltes Wasser in die Retorte gelassen, so daß die Temperatur auf ca. 316° F. stehen bleibt. Die Destillation wird fortgesetzt, bis das Verhältnis des übergelhenden Terpentintöles zum Wasser wie 1:9 ist, alsdann wird das Harz, welches noch ungefähr 20 p. c. des Terpentintöles enthält, abgezogen, weil bei fortgesetzter Destillation ein gefärbtes Öl übergelien würde. Die verschiedenen Sorten des amerikanischen Terpentintöles zeigen ein sehr ungleiches Drehungsvermögen, unterscheiden sich aber in ihren sonstigen Eigenschaften, abgesehen von der Farbe, und in ihrem Handelswerte, nicht wesentlich voneinander. Das französische Terpentintöl ist nach dem Vf. etwas weniger leicht oxydierbar wie das amerikanische, doch ist der Unterschied zu gering, um sich in der Praxis fühlbar zu machen.

Das russische Terpentintöl hat keine technische Bedeutung, da es zu Farben und Firnissen wegen seines unangenehmen Geruches und seiner außerordentlichen Oxydierbarkeit nicht anwendbar ist. Dasselbe stammt von *Pinus sylvestris*. Es besteht, wie TILDES nachgewiesen hat, aus Sylvestren, dessen Rotationsvermögen $\alpha_D = 19,6^\circ$ ist, und einem zweiten Kohlenwasserstoffe, für welchen $\alpha_D = 36,8^\circ$ ist. Einer seiner Bestandteile ist wahrscheinlich identisch mit einem im amerikanischen Terpentintöle vorkommenden Körper. Zur Verfälschung des Terpentintöles dienen hauptsächlich Petroleum und Petroleumäther. Der Nachweis des ersteren geschieht durch Destillation des Terpentintöles mit Wasserdampf; bleiben hierbei mehr als einige Zehntel Prozent der angewandten Menge im Rückstande, so ist die Gegenwart von Petroleum wahrscheinlich. Dasselbe giebt sich außerdem meist durch eine blaue Fluoreszenz und durch seine Unlöslichkeit in verdünnter Salpetersäure, welche die nicht flüchtigen Oxydationsprodukte des Terpentintöles leicht oxydiert und auflöst, zu erkennen.

Zur Erkennung und Bestimmung von beigemengtem Petroleumäther behandelt Vf. das Terpentintöl mit verdünnter Schwefelsäure (2 Vol. Säure auf 1 Vol. Wasser) in der Kälte, wodurch es größtenteils polymerisiert wird, während ein kleiner Teil in Cymol übergeht. Bei der Destillation mit Wasserdampf geht letzteres nebst dem Petroleumäther über. Nach nochmaliger Behandlung mit stärkerer Säure (4:1) und abermaliger Destillation soll die Quantität des Destillates bei reinem Terpentintöle nicht mehr als 4—5 p. c. betragen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1882. 478; Chem. Ind.; Ind.-Bl. 20. 52.)

Über die Reinigung von Stahl, Schmiedeeisen und Roheisen durch feuchtes Wasserstoffgas, von THIDLIER. „Die in einem feuchten Wasserstoffgasstrom geblühten Eisen-carburete werden durch den Wasserstoff von den Metalloiden, wie Schwefel, Phosphor, Silicium, Arsenik, Stickstoff, Kohlenstoff etc., die sie enthalten können, befreit etc.“

Damit beschäftigt, diese Angabe des von LAURENT CELY entnommenen Patentes zu prüfen, hat Vf. in der Nähe von Paris eine kleine industrielle Versuchshütte errichtet und daselbst nach einander Roheisen, hämmerbares Gußeisen, Stahl und Schmiedeeisen geringerer Qualität behandelt. Obgleich diese Versuche noch nicht lange genug praktisch durchgeführt wurden, so lassen sich doch schon jetzt wenigstens die Resultate mit dem hämmerbaren Gußeisen, Stahl und Schmiedeeisen mitteilen, während die Untersuchungen mit dem gewöhnlichen Roheisen noch nicht abgeschlossen sind.

Hämmerbares Gußeisen. Nach mehrstündigem Glühen in einem feuchten Wasserstoffgasstrom nimmt das Eisen alle Eigenschaften des Stahles an. Sein Bruch zeigt ein feines und regelmäßiges Korn; es läßt sich schmieden, schweißen und härten. Man kann es, ohne daß es bricht, biegen.

Stahl. Unregelmäßig cementiertes Schmiedeeisen, Stahl, in welchem der Kohlenstoff nicht gleichmäßig verteilt sich vorfindet, wie dies bei allen durch die neuen Prozesse erzeugten Stahlsorten der Fall ist, wird, einige Stunden im Wasserstoffstrom geglüht, vollständig gleichmäßig gemacht. So kann man grobe Stahlsorten in feinen Werkzeugstahl verwandeln, der in keiner Hinsicht den besten Sorten nachsteht.

Schmiedeeisen. Auf das Schmiedeeisen wirkt der Wasserstoff langsamer ein, aber die erreichte Wirkung ist dabei ebenso deutlich. Wir erwähnen nur eine Thatsache. Schlechtes Kokseisen wurde nach dem Glühen den Operationen des Drahtziehens unterworfen und gelangte ohne jede Vorsichtsmaßregel und ohne Glühungen auf Nr. 11, ohne an seiner Dehnbarkeit sehr zu verlieren. Die aus diesem Drahte mit der Maschine verfertigten Stifte von verschiedener Stärke waren ohne Fehler und den aus bestem schwedischen Eisen dargestellten gleich.

Nach Angabe dieser Resultate ist mitzuteilen, wie man dieselben nachweisen kann, und den betreffenden Vorgang erklären.

Laboratorien-Versuche. Man bringt in ein innen emailliertes Porzellanrohr unreines Roh- oder Schmiedeeisen, d. h. solches, welches ein oder mehrere obiger Metalloide enthält. Die Enden des Porzellanrohres werden dann sorgfältig mit Verschlüssen versehen, welche kleine metallene, z. B. eiserne Röhren enthalten. Hierauf wird das Ganze auf eine Stufe zwischen Dunkel- und Kirschrot erhitzt. Ehe das Rohr heiß ist, läßt man einen feuchten Wasserstoffgasstrom hinein, der am Rohrausgange in passende Reagenzien gelangt, um die Beschaffenheit des sich entwickelnden Gases zu erkennen.

Sobald das Rohr rotglühend wird, bemerkt man, wenn man als Reaktionsmittel eine Kupfersulfatlösung anwendet, im Innern der Lösung einen um so reichlicheren Niederschlag sich bilden, je unreiner die untersuchte Masse ist. Dieser Niederschlag besteht gewöhnlich aus Schwefel- und Phosphorkupfer und Kieselsäure. Damit diese Reaktion erfolgt, ist es notwendig, daß der Wasserstoff feucht sei, denn trockner Wasserstoff hat, außer auf Kohlenstoff, auf die Metalloide keine Einwirkung. Von jenem nimmt er einen Teil mit, der sich als Kohlenwasserstoffgas entbindet. Wasserdampf allein würde mit der Zeit die Metalloide austreiben, dabei aber die Eisenmasse in Oxyde verwandeln. Läßt man feuchtes Wasserstoffgas einwirken, so ist der Vorgang folgender: Der Wasserstoff dringt wegen der Feinheit seiner Moleküle in das Innere des Roheisens, des Stahls und sogar des Schmiedeeisens. Diese Thatsache ist oft genug erwiesen und die erwähnten, von uns erzielten Resultate bestätigen es zum Überflusse.

Dabei wird ungeachtet der stattfindenden Dialyse eine kleine Menge Wasserdampf mitgeführt. Es genügt schon, daß sich im Innern des Körpers ein wenig Eisenoxyd vorfindet, damit sich die kleine, zur Reaktion nötige Menge Wasserdampf bildet.

In Gegenwart eines großen Wasserstoffüberschusses hat der Wasserdampf auf das Metall keine Wirkung, wirkt aber auf die Verbindungen des Eisens mit den Metalloiden. Er bildet Eisenoxyd und wasserstoffhaltige Gase, und der Wasserstoff versetzt dieses Eisenoxyd ununterbrochen in den metallischen Zustand, indem er den für die Fortsetzung der Reaktionen nötigen Wasserdampf erzeugt. So wird das Metall von seinen Verunreinigungen befreit, welche die alleinige Ursache der geringeren Qualität mancher Produkte gegenüber ähnlichen Produkten bilden, die man aus gewählteren, aber teureren Erzen gewinnt.

Was den Kohlenstoff betrifft, so ist die Wirkung des Wasserstoffes auf ihn nicht diejenige, wie sie eben für die anderen Metalloide angegeben wurde. Der Wasserstoff wirkt auf ihn wie der trockne. Nach LAURENT CELY hat dies FORQUINGNON in einer bedeutenden Arbeit 1881 nachgewiesen. Ein Teil des Kohlenstoffes wird als Kohlenwasserstoff entfernt, und der andere verteilt sich in regelmäßiger Weise in der Masse, die dann eine bedeutende Gleichförmigkeit aufweist.

Industrielle Versuche. Die oben beschriebenen Laboratorienversuche müssen, damit die Angaben des Patentes ein wirkliches industrielles Interesse haben, sich im großen mit den gleichen Resultaten wiederholen lassen. Dies ist auch der Fall gewesen, und der Vf. ist dabei folgendermaßen verfahren:

Er errichtete eine wirkliche Hüttenanlage mit vier Muffelöfen von verschiedenen Formen, die zusammen etwa eine Tonne Metall in der Operation behandeln können. Die Retorten sind innen und außen mit einer verglasenden Masse mit alkalischer Silikatbase überkleidet, die sie äußerlich vor der Oxydation und innen vor der Einwirkung des Wasserstoffes schützt. Dieser Überzug bezweckt auch, den Gasverlust durch die Metallporen zu verhüten. Sind die Retorten geladen, so erfolgt die Verbindung der Verschlusszapfen, die außerhalb des Ofens liegen und deshalb wenig heiß sind, sehr leicht, und es ermöglicht, im Retorteninnern den nötigen Druck zu erzeugen, um das Wasserstoffgas bis in das Herz der Metallstücke gelangen zu lassen. Der Wasserstoff gelangt durch schwache Metallröhren in die Retorten, da man verhältnismäßig nur

ganz wenig Gas braucht, um die Metallreinigung zu bewirken. Beim Austritte könnte man das Gas sammeln und verwerten, aber der Vf. that dies nicht, um die Operationen nicht zu komplizieren. Das Wasserstoffgas wird in einem wenig voluminösen, besonderen Apparat bei kontinuierlichem Gange durch Auflösen von Zink mittels verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Ein oder mehrere Wäscher zwischen diesem Apparat und den Retorten befreien das Gas von seinen Verunreinigungen und beseitigen eine jede Explosionsgefahr. Diese Gefahr wurde noch durch folgende Mafsregeln vollständig aufgehoben.

Ist eine Retorte mit der zu behandelnden Masse geladen und der Verschluss sorgfältig ausgeführt, so beginnt das Feuern. Ist die Retorte dunkelrot geworden, so lässt man durch dieselbe Röhre, welche später für das Wasserstoffgas dient, einen Strom Kohlensäure in das Innere treten, welche alle vorhandene Luft austreibt. Hierauf schließt man den Hahn des Zuleitungsrohres, und die Luft kann, da das Austrittsrohr sich in der Reaktionsflüssigkeit befindet, in den Apparat nicht zurücktreten. Während dieser Vorkehrung setzt man den Wasserstoffapparat in Gang, um die Röhren und die Hohlräume der Wäscher vollständig von der Luft zu reinigen; dann verbindet man den letzten Wäscher mit dem Zuleitungsrohre der Retorte, und so beginnt die Operation ohne jegliche Gefahr. Bereits wenn man feuchte Kohlensäure in die Retorte treten lässt, bemerkt man an dem Reaktionsmittel, in welches das austretende Gas tritt, den beginnenden Abzug der in den behandelten Metallen befindlichen Verunreinigungen. Ist die Reaktionslösung kupferhaltig, so bildet sich, sobald der Wasserstoff eintritt, ein schwarzer, sehr starker Niederschlag, wenn das Gas Schwefel mitführt; er ist aber braun, wenn Phosphor mitfolgt. Wenn sich das Gas in Berührung mit Stahl oder Roheisen beispielsweise kohlt, so lässt der charakteristische Geruch dieses nachweisen. Beim Behandeln von phosphorhaltigem Schmiedeeisen hat Vf. am Austritte der Retorten ein von selbst entzündliches Gas aufgefangen, welches Phosphorwasserstoffgeruch zeigt. Bildet sich im Innern der Reaktionslösung kein Niederschlag mehr, so kann die Operation als beendet gelten. Deren Dauer ist sehr verschieden, je nachdem mehr oder weniger Verunreinigungen aus dem behandelten Metalle zu entfernen sind. In diesem Momente hebt man den Wasserstoffzutritt auf; das Gas, welches die Retorte erfüllt, entfernt man durch einen Kohlensäurestrom. Dann kann man ohne jede Gefahr öffnen und die Retorten von neuem laden, um die Operation wieder zu beginnen.

Vf. fertigte als unentbehrliche Vervollständigung dieser Mitteilung eine Reihe von Metallanalysen vor und nach dem Glühen im Wasserstoffgas. Die Resultate, welche veröffentlicht werden sollen, besitzen eine zu große metallurgische Bedeutung, um diese Seite der Frage zu übergehen. Zum Schlusse bemerkt Vf. noch, daß die Behandlung der Eisencarburete mittels Wasserstoffgas wenig kostspielig ist; für solche mit bedeutenden Verunreinigungen an Schwefel, Phosphor etc. betragen die Kosten höchstens 2 Francs pro 100 kg. (Soc. de l'Indust. minér. Compt. rend. mens. Juli 1882; B.- und H.-Z. 42. 47—48.)

Inhalt: Akerman, R., Redukt. des oxydierten Eisens mit Kohlenoxydgas 208. — Armstrong, H. E., Terpentinol u. seine Verfälschung 206. — Bachmeyer, W., Nachw. organ. Säuren in Phenol 199; Nachw. von Soda in Milch 200. — Biel, J., Untersuchung einiger Bromide 197. — Borgmann, E., Verhältnis von Glycerin und Alkohol im Weine 202. — Boussingault, Mangan an der Oberfläche der Gesteine 194. — Brookmann, K., Bestimm. der Phosphorsäure und der Magnesia 198. — Byasson, H., Wasser der französ. Pyrenäen 194. — Dadelson, W. v., Vernickelung von Eisen 202. — Demel, W., Doppelrit von Aussee 198. — Dieulaufait, Lithion, Strontian und Borsäure in den Mineralwässern von Contrexeville und Schinmach 194. — Flight, W., Evigtokit und Liskeardit 198. — Foster, W., Trockne Destillation der Steinkohlen 198. — Fresenius, R., und E. Borgmann, Naturweine 202. — Gasparin, P. de, Best. der Phosphorsäure in der Ackererde 198. — Gawalovsky, A., Best. der Gerbsäure in Gerbmateriale etc. 200. — Guyot, P., Calcination des Alaunsteines von Tolfa 202. — Haines, R., Helvit 198. — Harvey, J. W. Ch., Bestimm. des Mangansuperoxydes 199. — Helmacker, R., Antimonhüttenprozesse 201. — Hock, C., Gefärbte ätherische Öle 205. — Hoogewerff, S., und W. A. van Dorp, Darstellung der Kohlensäure behufs der Bestimm. des Rückstoffes als Gas 196. — Joly, N., Glairin oder Naregin 194. — Kell, M., Schmelzen des engl. Gußstahles 202. — Kratschmer, F., und Sztankovansky, Best. der Phosphorsäure 198. — Liebermann, L., Nachw. der schwed. Säure im Weine 197. — Livache, Ach., Einfl. gewisser Metalle auf Öle 202. — Ludwig, E., Danburt 198. — Ludwig, E., und A. Renard, Vesuvium 198. — Meissl, E., Nachw. von Benzoesäure und Borsäure in Milch 199. — Meyer, H., Quantitative Best. der gesamten Alkaloide der Chinarinde 200. — Mills, E. J., und J. Takamine, Absorption verdünnter Reagenzien durch Baumwolle etc. 196. — Moritz, J., Zuckerbestimm. 201. — Mulder, E., und A. S. Hamburger, Best. der Halogene in den Kohlenstoffverb. 197. — Nessler, J., u. M. Barth, Unters. von Brantwein 199. — Orth, A., Bodenanalyse 196. — Pebal, L., Mechan. Scheid. v. Mineral. 198. — Pemperton, H., Pottasche aus Feldspat 201. — Pfeiffer, E., Analyse der Muttermilch 201. — Planchud, Redukt. der Sulfate durch Algen 198. — Plimpton, B. T., und E. E. Graves, Best. der Halogene in flücht. organ. Verb. 199. — Poleck, Kronenquelle zu Salzbrunn 194. — Reichardt, E., Die Maßanalyse in der Pharmakopie 196. — Rémont, A., Best. d. Salicyls. in Milch u. Butter 200. — Schlagdenhauffen, F. R., Arsen in den Mineralwässern von Barège 194. — Schmidt, E., und H. Roemer, Freie Fettsäuren in Pflanzenfetten 202. — Smith, E. F., Best. der Bors. 198. — Stolba, Fr., Acidimetr. Best. des Kaliumtitanofluorids 199. — Thidlier, Reinig. von Stahl etc. durch feuchtes Wasserstoffgas 206. — Tichborne, Darst. einer Seifenlös. zur Härtebest. d. Wassers 196. — Topsøe, Best. des Chlor-, Brom- u. Jodwasserstoffes in Löss 197. — Tschirch, A., Mikrochem. Reaktionsmethoden 196. — Urech, F., Mess. der Ausscheidungsgeschwind. von Kupferoxyd durch Invertzucker aus Kupferlösung 196. — Weldon, W., Fabrikat. von Natriumsulfid 201. — Weller, A., Erkenn. und Best. des Titans 199. — Werner, H., Rhodanisenreakt. 196. — Wiegand, E., Best. d. Titans. neb. Eisen 199. — Wolf, G., Pyroxylin 208.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6-8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

✱ Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

G. Scrivanow, Trocknes galvanisches Element. Dieses besteht aus einer Platte von gepresster Kohle oder Graphit, einer amalgamierten Zinkplatte und einer auf der Kohle angebrachten depolarisierenden Platte. Zur Herstellung der letzteren dient eine Masse aus 10 Gewichtstln. Ammoniumquecksilberchlorid, 3 Gewtln. Chlornatrium und $\frac{1}{4}$ Gewtln. Chlorsilber. Dieser Mischung wird eine auf 50° C. erwärmte, schwach saure Lösung von Chlorzink zugegeben, bis ein dicker Teig gebildet ist, mit dem die vorher paraffinierte Kohlenplatte in gleichmäßiger Dicke überzogen wird. Diese Schicht wird mit einigen Lagen schwedischen Filtrirpapiers bedeckt, welches mit einer Lösung aus gleichen Teilen Chlornatrium und Chlorzink getränkt ist. Durch Verbindung einer so hergestellten Platte mit der Zinkplatte soll ein konstantes Element mit etwa 1,3 Volts Potentialdifferenz gebildet werden. (Pol. Notizbl. 38. 74.)

2. Allgemeine Chemie.

A. P. N. Franchimont, Über Vorlesungsversuche. Das Folgende ist nicht durchaus neu. Der Zweck des Vf's. ist lediglich der, zu zeigen, wie durch eine Reihe ziemlich einfacher und größtenteils bekannter Versuche einige Fundamentalwahrheiten der Chemie demonstriert werden können.

Wenn man das AVOGADRO'sche Gesetz als mathematisch bewiesen annimmt und ein Molekül als das kleinste Teilchen eines Körpers, welches in freiem Zustande existieren und an einer Reaktion teilnehmen kann, das Atom dagegen als das kleinste unteilbare Teilchen eines Elementes innerhalb derselben Verbindung definiert, so läßt sich auf folgende Weise darthun, daß die Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle aus mindestens zwei Atomen bestehen, ferner die Zusammensetzung des Wassers, des Sumpfgases und der Kohlensäure beweisen.

1. Versuch. Man läßt elektrische Funken durch ein gemessenes Volum Sumpfgas schlagen und zeigt, daß das Volum sich verdoppelt, während sich Kohlenstoff abscheidet und das frei gewordene Gas Wasserstoff ist. Es folgt daraus, daß die in einem Molekül Sumpfgas enthaltene Wasserstoffmenge teilbar, also mehr als ein Atom ist, und daß diese Menge zwei Moleküle freien Wasserstoff bildet.

2. Versuch. Man läßt einen elektrischen Funken durch ein Gemenge von 1 Volum Sumpfgas und zwei Volum Chlor schlagen. Der Kohlenstoff scheidet sich ab und vier Volume eines in Wasser vollkommen löslichen Gases entstehen. Diese vier Moleküle enthalten den Wasserstoff eines Moleküls Sumpfgas. Letztere Menge ist also durch vier teilbar.

Da nun in jedem Molekül wenigstens ein Atom Wasserstoff enthalten sein muß (nach der Definition), so enthält das Sumpfgas mindestens vier Atome, und da es zur Zeit unmöglich ist, diese Menge in eine größere Zahl von Atomen zu teilen, so hat man das Recht, anzunehmen, daß in dem Molekül des Sumpfgases vier Moleküle Wasserstoff

enthalten sind. Da diese nun zwei Moleküle freien Wasserstoff geben, so folgt, daß das Wasserstoffmolekül aus zwei Atomen bestehen muß.

3. *Versuch.* Man verbrennt Kohlenstoff in einem bestimmten Volum Sauerstoff. Das Volum bleibt gleich, woraus folgt, daß ein Molekül Kohlensäure ein Molekül Sauerstoff enthalten muß.

4. *Versuch.* Man läßt elektrische Funken durch ein gemessenes Volum Kohlensäure schlagen, um zu beweisen, daß das Volum zunimmt.

5. *Versuch.* Man läßt einen elektrischen Funken durch ein Gemenge von zwei Volumen Kohlenoxyd und ein Volum Sauerstoff schlagen, um zu beweisen, daß sich zwei Volume Kohlensäure bilden. Diese beiden Volume enthalten zwei Moleküle Sauerstoff und da nur eines zugesetzt wurde, so mußte das zweite in den beiden Molekülen Kohlenoxyd enthalten sein. Wenn nun zwei Moleküle Kohlenoxyd zusammen ein Molekül Sauerstoff enthalten, so muß letzteres durch zwei teilbar sein und enthält also wenigstens zwei Atome, und da man bis jetzt keine Methode kennt, diese weiter zu teilen, so ist man berechtigt anzunehmen, daß es aus zwei Atomen besteht.

6. *Versuch.* Die Verdoppelung des Volums der Kohlensäure, wenn man sie durch Verbrennung von Sauerstoff in Kohlenoxyd umwandelt, steht hiermit im Einklange.

7. *Versuch.* Man verbrennt eine gewogene Menge von reinem Kohlenstoff in Sauerstoff und wägt die gebildete Kohlensäure, indem man sie an Kali bindet. Es folgt daraus, daß das Gewicht des Kohlenstoffes und des Sauerstoffes in der Kohlensäure sich wie 3:8 verhält.

8. *Versuch.* Man bestimmt das spez. Gewicht der Kohlensäure im Vergleiche mit Wasserstoff. Dies ergibt das Molekulargewicht der Kohlensäure und durch die Resultate des siebensten Versuches auch das Molekular- und Atomgewicht des Sauerstoffes.

9. *Versuch.* Man läßt einen elektrischen Funken durch ein Gemenge von ein Volum Sumpfgas und zwei Volume Sauerstoff (gemessen bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100°) schlagen. Es bildet sich ein Volum Kohlensäure, welches also dieselbe Menge Kohlenstoff wie ein Volum Sumpfgas und die Hälfte des angewendeten Sauerstoffes enthält. Die andere Hälfte, also ein Molekül (bestehend aus zwei Atomen) hat mit den vier Wasserstoffatomen des Sumpfgasmoleküls zwei Volume Wasserdampf gebildet. Jedes Molekül Wasser besitzt also die Formel H_2O .

Wenn man die Menge des Kohlenstoffes im Molekül des Sumpfgases als ein Atom annimmt, so ist das Atomgewicht des Kohlenstoffes = 12, wenn der Wasserstoff gleich 1 ist.

Da man die Zusammensetzung des Wassers und der Kohlensäure gefunden hat, so besitzt man alles, was für die Elementaranalyse einer großen Zahl organischer Körper nötig ist.

Die Aufmerksamkeit ist noch einmal besonders auf den zweiten Versuch zu lenken. Weder dieser Versuch, noch das daran geknüpfte Raisonnement sind durchaus neu. DAVY hat ihn bereits im Anfang dieses Jahrhunderts ausgeführt, doch in einer unpraktischen Form. Er mischte die beiden Gase über Quecksilber; nun aber greift das Chlor dieses Metall ziemlich rasch an. Der Vf. kam auf den Gedanken, das Quecksilber von dem Chlor durch einen Tropfen Schwefelsäure zu trennen, und auf seine Veranlassung hat P. VAN ROMBURGH versucht zu bestimmen, welche Genauigkeit sich damit erreichen läßt. Es zeigte sich, daß man bei Anwendung eines HOFMANN'schen Eudiometers, selbst wenn man die Gase sehr genau mißt, doch immer noch eine kleine Menge durch Wasser nicht absorbierbaren Gases übrig bleibt.

Nur wenn man das Chlor etwas reichlicher nimmt, gelangt man dahin, diesen Rest vollkommen zum Verschwinden zu bringen. Der Vf. führte den Versuch folgendermaßen aus. Das HOFMANN'sche Eudiometer wird auf dem Experimentiertische befestigt und dann markiert man durch einen Strich die Höhe des Quecksilbers in dem offenen Schenkel, sobald ein bestimmtes Volum Luft (z. B. 5 ccm) in dem geschlossenen Schenkel aufgefangen ist und das Quecksilber sich in beiden in gleicher Höhe befindet. Hierauf läßt man das doppelte Volum Luft eintreten, markiert den Stand des Quecksilbers im offenen Schenkel und bestimmt zu gleicher Zeit die Menge des Quecksilbers, welche man aus dem Apparate auslaufen lassen muß, damit das Niveau in beiden Schenkeln wieder gleich wird. Jetzt füllt man den Apparat von neuem mit Quecksilber, führt das bestimmte Volum Sumpfgas und zugleich einen oder zwei Tropfen Schwefelsäure ein, welche nach einigen Augenblicken eine dünne Schicht auf der Oberfläche des Quecksilbers bildet. (Vf. stellt das Methan in einer kleinen Röhre aus konzentrierter Schwefelsäure und einigen Tropfen Quecksilbermethyl dar). Man umhüllt nun den geschlossenen Schenkel des Apparates mit schwarzem Papiere, läßt die bestimmte Menge Quecksilber auslaufen und dann durch den geöffneten Hahn ziemlich trockenes Chlor eintreten, bis das Quecksilber in dem offenen Schenkel zu der vorher markierten Höhe aufgestiegen

ist. Hierauf läßt man sogleich den elektrischen Funken durchschlagen, wobei man alle bekannten Vorsichtsmaßregeln (Verdünnen des Gases etc.) anwendet. Nach der Explosion sind die Wände des Glases mit Kohlenstoff bedeckt, aber man kann noch sehr gut das Niveau des Quecksilbers erkennen. Sobald das Gasvolum gemessen ist, läßt man einige Tropfen Wasser eintreten, welches das gebildete Gas rasch absorbiert.

Um diese Reihe von Versuchen zu vervollständigen, kann man noch drei andere hinzufügen, durch welche man für den Stickstoff das beweist, was für den Sauerstoff und Wasserstoff soeben bewiesen wurde.

1. *Versuch.* Man zersetzt durch elektrische Funken ein gemessenes Volum Cyan, wobei man Sorge trägt, die Pole immer zu wechseln, damit sie sich nicht zu stark mit Kohlenstoff bedecken. Da das Volum dasselbe bleibt, so muß ein Molekül Cyan ein Molekül Stickstoff enthalten.

2. *Versuch.* Zu einem bestimmten Volum Cyan (gemessen bei 100°) läßt man ein wenig konzentrierte Salzsäure treten (ungefähr $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{20}$ des Volums). Beide Körper bleiben so lange in Berührung, bis das Cyan absorbiert und umgewandelt ist. Man fügt nun ein Stück kaustisches Kali zu und erhitzt wieder auf 100°. Der Stickstoff des Cyans wird in Ammoniak umgewandelt, welches das doppelte Volum von dem des Cyans einnimmt. Ein Molekül Stickstoff enthält also eine durch zwei teilbare Menge, also mindestens zwei Atome.

3. *Versuch.* Dieser Versuch ist die eudiometrische Analyse des Cyans durch Sauerstoff; da sich zwei Volum Kohlensäure bilden, so ergibt sich aus beiden Experimenten die Formel des Cyans: C_2N_2 .

Bezüglich des zweiten Versuchs bemerkt der Vf., daß die Idee zu demselben ihm durch eine Beobachtung von SCHMITT und GLUTZ gekommen ist, wonach das Cyan durch konzentrierte Salzsäure nach 12 Stunden fast ganz in Oxamid umgewandelt wird. P. van ROMBURGH hat wiederum eine große Reihe von Versuchen ausgeführt, aus denen sich ergeben hat, daß diese Reaktion, sowie die darauf folgende Zersetzung durch Kali vollständig zu einem Vorlesungsversuch geeignet ist. Er hat sich überzeugt, daß die Spannung des Wasserdampfes des kaustischen Kali, oder vielmehr der Kalilauge die sich bildet, vernachlässigt werden kann und daß das Ammoniak, welches von Kali bei gewöhnlicher Temperatur vollständig absorbiert wird, sich bei 100° daraus in einer für den Versuch ausreichenden Vollständigkeit wieder entwickelt.

Es muß nun noch die zur Umwandlung des Cyans in Oxamid nötige Zeit bestimmt werden. ROMBURGH fand, daß die Zeit von der Menge und der Konzentration abhängt und in der Regel reichen vier Stunden aus.

Vf. benutzt zu diesem Versuch eine U-Röhre, deren geschlossener Schenkel unten eine durch einen Glasstöpsel verschließbare Tubulatur hat. Der Apparat wird in einer mit Quecksilber gefüllten Krystallisationsschale aufgestellt. Nachdem der Stöpsel, welcher sich unterhalb des Quecksilberniveaus befinden muß, eingesetzt ist, gießt man Quecksilber in den offenen Schenkel. Man erreicht hierdurch den Vorteil, die Gase leicht bei gewöhnlichem Luftdrucke messen zu können, und dann durch die Tubulatur das Gas, sowie das Kali einzuführen.

Ein enger Glasmantel, durch welchen von oben her Dampf eintritt, der unten entweicht, umgibt den geschlossenen Schenkel. Auf letzteren werden die Volume durch einen übergeschobenen Kautschukring markiert.

Nachdem der Apparat mit gut getrocknetem Quecksilber gefüllt ist, setzt man ihn in die Krystallisationsschale und läßt 10—20 ccm Cyan eintreten. Man schließt den Stöpsel, erhitzt auf 100° und gießt die nötige Menge Quecksilber in den offenen Schenkel. Nachdem man das Volum bei 100° und unter gewöhnlichem Luftdrucke bestimmt hat, läßt man erkalten. Es ist gut, das Quecksilber und das Cyan bei 100° nicht so lange in Berührung zu lassen, weil das Metall etwas angegriffen wird. Es bedeckt sich in der Regel mit einer dünnen Haut, welche nachher durch Salzsäure wieder zum Verschwinden gebracht wird. Verfährt man beim Messen etwas rasch und hat man den Apparat nicht erschüttert, so ist die Haut so unbedeutend, daß sie keinen wahrnehmbaren Einfluß auf das Resultat ausübt.

Nach der Abkühlung führt man Salzsäure ein und überläßt den Apparat vier Stunden lang sich selbst. Hierauf setzt man das kaustische Kali zu und erhitzt. Allein, da an den Wänden des Glasrohres immer Salzsäure haften bleibt, so ist es besser, nach dem Erhitzen auf 100° mit Kali den Apparat von neuem erkalten zu lassen, bis das Ammoniak wieder absorbiert ist und dann ein zweites Mal zu erhitzen. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas I. 275—81.)

3. Anorganische Chemie.

B. Engel, Über *allotropisches Arsen*. HITTORF und BERZELIUS haben zuerst beobachtet, daß man bei der Kondensation von Arsendämpfen aus einem indifferenten Gase zuerst in dem heißeren Teile des Apparates krystallisiertes Arsen und dann amorphes schwarzes Arsen und endlich ein graues Pulver erhält. Dieses letztere ist durch Salpetersäure leichter oxydierbar als das amorphe und krystallisierte. Man hat meistens angenommen, daß die Ursache hiervon nur in verschiedenartigen Kohäsionsverhältnissen zu suchen sei. BETTENDORFF, welcher diese Untersuchung von neuem aufnahm, hat konstatiert, daß das schwarze und das graue amorphe Arsen die Dichte 4,7, das krystallisierte 5,7 hat, und daß, wenn man das amorphe auf 360° erhitzt, es sich in das gewöhnliche Arsen von 5,7 spez. Gewicht verwandelt. Er nahm infolge dessen drei verschiedene Zustände des Arsens an: krystallisiertes, schwarzes amorphes und graues amorphes. Es schien ihm sogar sehr wahrscheinlich, daß das gelbe Pulver, welches sich vor dem amorphen grauen abscheidet, noch eine vierte Modifikation sei, doch konnte er diese nicht isolieren.

Der Vf. hat sich mit diesem Gegenstande von neuem beschäftigt und beobachtet, daß man bei der Reduktion der arsenigen Säure durch verschiedenartige Mittel (Zinnchlorid, unterphosphorige Säure, Kupferblech, Elektrolyse etc.) stets amorphes Arsen erhält, dessen Dichte zwischen 4,6 und 4,7 liegt und welches sich bei 360° in das gewöhnliche Arsen vom spez. Gewichte 4,7 umwandelt. Bei keinem der zahlreichen Versuche, welche er ausgeführt hat, um das Arsen auf nassem Wege darzustellen, wurde es in krystallisiertem Zustande und mit dem spez. Gewichte 5,7 erhalten. Das gefällte Arsen, welches sammtbraun oder schwarz ist, besitzt also dieselbe Dichte, wie das durch Sublimation erhaltene amorphe und verwandelt sich wie dieses, wenn man es auf 360° erhitzt, in gewöhnliches. Hiernach erscheinen die von BETTENDORFF erhaltenen Resultate leicht erklärlich. Die gelbe Färbung, welche in der zur Kondensation bestimmten Röhre beobachtet wurde, rührt von Arsendampf her, der gelb ist und nicht von einem festen Körper: auch konnte BETTENDORFF das gelbe Arsen in festem Zustande nicht erhalten. Das graue Pulver ist das Resultat der Verdichtung des Arsendampfes aus einem indifferenten Gase. Man erhält es nur, wenn man das Arsen in einem raschen Strome von Wasserstoff oder einem anderen unwirksamen Gase sublimieren läßt. Das schwarze amorphe Arsen, welches sich an der wärmsten Stelle abgesetzt hat, bildet sich durch langsame Abkühlung des Dampfes in Berührung mit der Röhre.

Diese Modifikation erhält man stets, wenn man die Kondensationsröhre auf etwa 200° erwärmt. Die Ursache der verschiedenen Färbung des grauen und schwarzen Arsens, sowie der leichteren Angreifbarkeit durch Salpetersäure scheint in der That, wie BETTENDORFF annimmt, einzig und allein in einer feineren Verteilung zu liegen. Hiernach hält es Vf. für erwiesen, daß das Arsen in zwei verschiedenen Modifikationen existiert. (C. r. 96. 497—99. [19.*] Febr.)

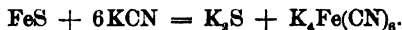
L. H. Friedburg, Über den *Schwefelkohlenstoff*. Der Vf. teilt einige Reaktionen des Schwefelkohlenstoffs mit. Der Schwefelkohlenstoff absorbiert Stickstoffdioxid und giebt, wenn er dann mit reinem Benzol gemischt wird, außer anderen Produkten, lange große Krystalle von Dinitrobenzol, welche bei 86° schmelzen. Diese Krystalle hatten sich nach sehr langem Stehen und unter teilweiser Verdampfung des Lösungsmittels in der Sonnenwärme gebildet. Als eine solche Lösung in direktem Sonnenlicht stand, entwickelten sich rote Dämpfe, welche langsam aus der engen Öffnung der Flasche entwichen. Gleichzeitig bedeckten sich die Glaswände mit kleinen weißen Krystallen, welche aber nicht analysiert werden konnten, weil sie sich in Berührung mit Luft unter Entwicklung von NO₂ und Benzol zersetzten. Es ist möglich, daß sie eine dem Benzolhexachlorid C₆H₆Cl₆ analoge Verbindung C₆H₆(NO₂)₆ und C₆H₆(NO₂)₈ sind. Eine interessante Reaktion, welche sich auch als Vorlesungsversuch verwerten läßt, erhält man, wenn man eine gesättigte Lösung von schwefliger Säure in Schwefelkohlenstoff und eine andere von Stickstoffdioxid in Schwefelkohlenstoff zusammengießt. Beide müssen frei von Wasser und ziemlich kühl sein. Es bilden sich dann sofort beträchtliche Mengen weißer Krystalle, welche nichts anderes als Bleikammerkrystalle sind.

Das beste Reinigungsmittel für Schwefelkohlenstoff ist rauchende Salpetersäure, sein spez. Gewicht beträgt dann 1,266 bei 15,2° und der Siedepunkt + 47,4° bei 760 mm. Schließlich bemerkt Vf., daß er stets in Schwefelkohlenstoff, welcher aus dem Rohprodukt durch Reinigung mittelst rauchender Salpetersäure erhalten worden war, Mononitrobenzol nachweisen konnte und daß demnach unter den zahlreichen Produkten, welche den rohen Schwefelkohlenstoff verunreinigen, auch Benzol enthalten ist, welches aus nicht

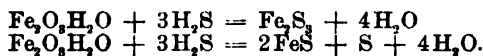
völlig trockner Holzkohle in der Glühhitze sich bildet. (Journ. Chem. Soc.; Chem. N. 47. 52. 2. Febr.)

C. E. Cowper, *Einwirkung von Chlor auf gewisse Metalle*. WANKLYN hat gezeigt, daß trocknes Chlor auf metallisches Natrium nicht einwirkt. Der Vf. fand, daß Chlorgas, welches durch lange Berührung mit geschmolzenem Chlorcalcium völlig getrocknet war, auf unächtes Blattgold ohne Wirkung ist; setzt man eine kleine Menge Wasser zu, so beginnt die Reaktion sofort. Ebenso wirkungslos erweist sich das trockne Chlor auf Zink- und Cadmiumblech; Silber und Wismuth werden höchst langsam angegriffen, Zinn, Arsen und Antimon aber sofort. Der Vf. bemerkt, daß diese drei Elemente mit Chlor Verbindungen geben, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind. Quecksilber wird weder von trockenem, noch von feuchtem Chlor angegriffen. Wird ein Stück Kalium in trocknes Chlor gebracht, so entzündet es sich sofort, wahrscheinlich wegen der anhaftenden Hydratschicht. Kalium wurde in eine Röhre, welche trockne Luft enthielt, eingeschmolzen und dann darin so lange erhitzt, bis aller Sauerstoff absorbiert war und das Kalium mit blanker Oberfläche schmolz. Dann brachte man Chlor in die Röhre. Die Oberfläche des Metalls bedeckte sich mit einer dunkelroten Schicht und entzündete sich, nachdem man das Metall weit über seinen Schmelzpunkt erhitzt hatte. (Chem. N. 47. 70. 9. [1.] Febr. London, Chem. Soc.)

L. T. Wright, *Einige Mitteilungen über Eisenoxyd und sein Verhalten zu Schwefelwasserstoff*. — Der Vf. versuchte vergebens durch Fällung von Eisenchlorid mit Ammoniak reines Ferrihydrat darzustellen. Dasselbe enthielt vielmehr stets ein basisches Chlorid. Um die Unbequemlichkeit der Behandlung eines voluminösen Niederschlages zu vermeiden, verfuhr er folgendermaßen. Eisenchloridlösung wurde allmählich zu überschüssigem Ammoniak gesetzt und das ganze bei 100° zur Trockne gedampft. Die rotbraune Masse verwandelt sich bei der Behandlung mit Wasser in ein unfühbares Pulver, welches fast immer durch das Filter ging. Die Hydrate waren trübe und hellrot. In diesem Zustand ist der Niederschlag wahrscheinlich analog dem sogenannten colloidalen Ferrihydrat. Ein so vorbereitetes Hydrat wird durch Schwefelwasserstoff nicht geschwärzt, wohl aber frisch-gefälltes und das dadurch entstehende Sulfid ist vollkommen löslich in überschüssigem Cyankalium.

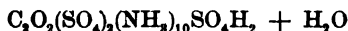


Der Vf. stellt für die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Hydrat folgende Gleichungen auf:

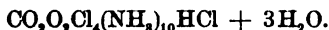


Dieselben sind durch Bestimmung des Schwefels und des Wassers verifiziert. (Chem. N. 47. 70. 9. [1.] Febr. London, Chem. Soc.)

Maquenne, *Über neue Kobaltammoniakverbindungen*. Vf. beschreibt zwei neue Salze von der Zusammensetzung:



und:

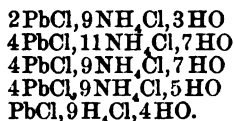


Dieselben können als saure Salze des Oxykobaltiake von FREMY angesehen werden. Er macht ferner einige kurze Angaben über das Nitrat und Phosphat. (C. r. 96. 344—45. [29.] Januar.)

4. Organische Chemie.

Henry B. Hill, *Über die Konstitution der substituierten Akryl- und Propionsäure*. (Amer. Chem. Journ.; Chem. N. 47. 52—53. 2. Febr.)

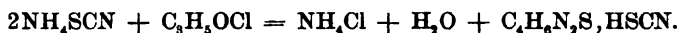
G. André, *Über Ammoniumbleichloride und Bleioxychloride*. Der Vf. hat durch Auflösen von gepulvertem Chlorblei in heißer Salmiaklösung folgende Salze dargestellt:



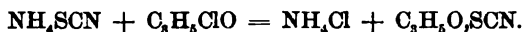
Ferner wurde durch ein Nachtragen von Bleiglätte in kalte Salmiaklösung ein Oxychlorid von der Formel PbCl_2PbO gewonnen. (C. r. 96. 435—37. [12.] Febr.)

A. Clermont, *Darstellung der Äther der Trichloressigsäure*. Trichloressigsäureäthyläther wurde erhalten, indem man äquivalente Mengen von Alkohol und Trichloressigsäure mit soviel konzentrierter Schwefelsäure mischte, daß diese dabei gerade in das Dihydrat übergehen mußte. Die Temperatur stieg alsbald, die zuvor klare Flüssigkeit wurde rasch trübe und auf Zusatz einer entsprechenden Menge Wasser schied sich der gebildete Trichloressigäther als eine ölige Flüssigkeit ab, welche sich am Boden des Gefäßes sammelte. Dieser Prozess der Atherifikation, welcher keine Destillation verlangt, führte auch zur Darstellung des Methyl- und Isobutylesters derselben Säure, sowie der bis jetzt noch nicht dargestellten Propyl- und Amylester. Ersterer siedet bei 187°, letzterer bei 217° (C. r. 96. 437. [12.*] Febr.)

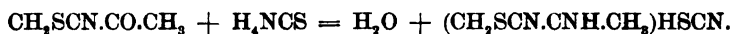
J. Tscherniac und **T. H. Norton**, *Über das Sulfocyanpropimin*. Wenn man Chloraceton auf Rhodanammonium in alkoholischer Lösung einwirken läßt, so entsteht selbst bei einem Überschusse von Chloraceton das Sulfocyanat einer neuen Base:



Eine weitergehende Untersuchung hat gezeigt, daß die Reaktion in zwei Phasen verläuft, zuerst Sulfocyanaceton:



Aber dieses erleidet mit einem Überschusse des Sulfocyanammoniums eine neue Zersetzung, welche die Bildung des Sulfocyanates $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}, \text{HSCN}$ und die Abscheidung eines Molekül Wasser veranlaßt:



Die Vff. schlagen für die Base $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ den Namen *Sulfocyanpropimin* vor. Zur Darstellung desselben löst man 2 Teile Ammoniumsulfocyanat in 6 Teilen warmem Alkohol von 90 p. c., setzt 1 Tl. Monochloraceton zu und überläßt das Gemenge 24 Stunden der Ruhe. Nach Ablauf dieser Zeit filtriert man an der Filterpumpe, um das ausgeschiedene Chlorammonium zu trennen, wäscht mit absolutem Alkohol aus und destilliert die filtrierte Lösung im Wasserbade.

Der Rückstand wird in seinem vierfachen Gewicht kaltem Wasser gelöst und 2—3 Tage stehen gelassen. Aus der dunkelroten Lösung scheidet sich eine dicke klebrige Masse ab, von der man sie durch Dekantieren befreit. Man entfärbt hierauf die Lösung mehrmals mit Tierkohle und konzentriert sie bei 110°. Das Sulfocyanat der Base krystallisiert beim Abkühlen, während das Ammoniumsalz in der Mutterlauge bleibt. Man reinigt durch abermalige Behandlung mit Tierkohle und Krystallisation.

Das Sulfocyanat des Sulfocyanpropimin bildet schöne bläufgelbe, fast farblose Krystalle, welche bei 114—115° schmelzen und bei 175° rot werden, sich aber auch zugleich zersetzen. Es ist in warmem Alkohol und Wasser löslich, in kaltem Wasser weniger löslich. Die wässrige Lösung giebt alle Reaktionen der Sulfocyanate. In hinreichend konzentriertem Zustand kann die freie Base daraus durch Zusatz von Kali in Form von öligen Tropfen abgeschieden werden. Das Nitrat, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}, \text{HNO}_3$, wird durch Wechselzersetzung des Sulfocyanates mit Silbernitrat, oder besser durch genaues Neutralisieren der Base mit Salpetersäure erhalten. Es krystallisiert aus Wasser in schönen farblosen Nadeln, welche bei 183° schmelzen, sich dabei leicht zersetzen und über 200° detonieren.

Das Sulfat, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}, \text{H}_2\text{SO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$, bildet kleine weiße Nadeln. Das Chlorplatinat, $(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}, \text{SHA}), \text{PtCl}_4$, ist ein gelbbraunes Pulver.

Die freie Base erhält man leicht, wenn man das reine krystallisierte Sulfocyanat mit überschüssiger konzentrierter Kalilauge versetzt, mit Äther erschöpft, die ätherische Lösung durch Kali trocknet, den Äther im Wasserbade verjagt und darauf im Vakuum im Ölbad destilliert. Man erhält dann eine bei -42° schmelzende farblose krystallinische Masse, welche in auffallender Weise das Phänomen der Überschmelzung zeigt; in der That kann die geschmolzene Masse bis auf 28° abgekühlt werden, ehe sie zu erstarren beginnt; von da ab aber steigt die Temperatur und bleibt konstant 42° bis zum Ende der Krystallisation. Die Base siedet ohne Zersetzung bei 136° unter einem Druck von 30—40 mm. Bei gewöhnlichem Luftdruck siedet sie bei 231—232°, zersetzt sich aber dabei teilweise. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und sehr hygroskopisch. Wird sie längere Zeit in einer schlecht verschlossenen Flasche aufbewahrt, so bräunt sie sich und verharzt schließlich. Die wässrige Flüssigkeit besitzt eine starke alkalische Reaktion.

Wird die Base mit ihrem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid behandelt, so erhält man die Acetylverbindung, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}, \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, in Form von feinen, seidartigen, diamantglänzenden Nadeln, welche bei 134° schmelzen, aber bis gegen 91° überschmolzen bleiben. Sie ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in sauren und alkalischen Flüssigkeiten.

Methyljodid wirkt auf die freie Base rasch ein unter Bildung des Jodhydrates von Methylsulfo cyanpropimin, $C_6H_8N_2S.HJ$; hellbraune, bei $157,5^\circ$ schmelzende Nadeln; in zwei Teilen warmen und zehn Teilen kalten Wasser löslich. Das freie Methylsulfo cyanpropimin läßt sich nicht unzersetzt destillieren. (C. r. 96. 494—497. [19.*] Febr.)

Oechsner de Koninck, Beiträge zum Studium der *Isomerie in der Pyridinreihe*. Die Chloroplatinate der Pyridinbasen verschiedener Herkunft werden, wie ANDERSON gezeigt hat, durch siedendes Wasser zerlegt unter Bildung eines modifizierten Salzes, welches aus dem betreffenden Chloroplatinat durch Verlust von zwei Molekül Salzsäure entsteht, aber die Geschwindigkeiten der Zersetzung dieser verschiedenen Salze sind nicht dieselben. Diese Beobachtung hat den Vf. dazu geführt, die Existenz zweier isomerer Lutidine in dem rohen Chinolin aus Brucin nachzuweisen und die Resultate seiner ersten Untersuchungen über die vom Cinchonin abgeleiteten Basen zu bestätigen.

Die Lutidine des rohen Chinolins können durch fraktionierte Destillation nicht vollständig getrennt werden, da die Fraktionen, in denen sie enthalten sind, durch neutrale und theerige Produkte verunreinigt sind. Die Fraktion $150-170^\circ$ wurde mit überschüssiger Salzsäure behandelt und dann mit Äther erschöpft, welcher die Verunreinigungen löste. Auf Zusatz von verdünntem Platinchlorid entstand sogleich ein Niederschlag und nach einiger Zeit ein zweiter. Nach vergeblichen Versuchen, beide zu trennen, wurde das Platin, der Kohlenstoff und der Wasserstoff des Gemenges bestimmt. Hierbei erhielt man Zahlen, welche zur Formel des Lutidins führten. Da diese Chloroplatinate durch siedendes Wasser nicht mit derselben Geschwindigkeit zersetzt werden, so konnte man hoffen, daß es gelingen würde, eines der Salze zu modifizieren, während das andere noch unverändert blieb; dies ist in der That der Fall. Die Lösung der beiden Salze wurde $1\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht und dann filtriert; aus dem Filtrat schied sich sofort ein gelbes Salz ab. Dieses schmilzt nach dem Trocknen bei 100° bei $204-205^\circ$ und besitzt die Zusammensetzung des modifizierten Lutidins, $(C_7H_8N)_2 + PtCl_4$. Das Filtrat hiervon schied ein rotes Salz, gemischt mit einer geringen Quantität des gelben ab. Die Analyse ergab Zahlen zwischen der Formel des modifizierten und des normalen Salzes. Die zweite Mutterlauge setzt ein homologes, rotes, bei $179-180^\circ$ schmelzendes Salz ab, welches dem normalen Lutidinchloroplatinat $(C_7H_8N.HCl)_2 + PtCl_4$ entsprach. Das Chloroplatinat des β -Lutidins schmolz über 200° .

Der Vf. hat auch die Einwirkung des siedenden Wassers auf die Chloroplatinate der Chinolinbasen studiert und beobachtet, daß sie eine bedeutend größere Widerstandsfähigkeit besitzen, als die der Pyridinbasen. Schließlich teilt er mit, daß die Pyridinbasen verschiedener Herkunft sich auch durch die Geschwindigkeit unterscheiden, mit der sie sich mit Alkyljodiden verbinden. (C. r. 96. 437—439. [12.*] Febr.)

G. Robinet, Über das *Mesitylen*. Leitet man einen Strom trocknes Chlorgas in den Dampf von Mesitylen (symmetrisches Trimethylbenzol), so erhält man unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure ein Produkt, welches bei der Rektifikation eine zwischen 215° und 220° siedende Fraktion und eine andere zwischen 260 und 265° siedende giebt. Letztere verdichtet sich bei gewöhnlicher Temperatur zu einem festen Körper. In der ersteren ist Mesitylenchlorid, $C_6H_3(CH_3)_3CH_2Cl$, enthalten; farblose, bei $215-220^\circ$ siedende, bei -17° noch nicht erstarrende Flüssigkeit (das bereits bekannte Chlormesitylen siedet bei $204-206^\circ$). Die höhere Fraktion besteht aus Mesitylendichlorid, $C_6H_3CH_2CH_2Cl_2$, und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Äther feine weiße Krystallnadeln oder durchsichtige Blättchen, welche bei genau $41,5^\circ$ schmelzen. (Das von KAHN untersuchte Dichlormesitylen, $C_6HCl_2(CH_3)_3$, bildet Prismen, welche bei 59° schmelzen und bei $243-244^\circ$ destillieren.)

Läßt man Brom statt Chlor auf Mesitylen einwirken, so erhält man analoge Substitutionsprodukte, von denen der Vf. das Mesitylendibromid, $C_6H_3CH_2CH_2Br_2$, isoliert hat. Es bildet lange weiße, sehr feine, in Äther leicht, in Alkohol weniger leicht lösliche Nadeln von sehr stechendem, die Augen reizendem Geruch. Diese schmelzen bei $66,3^\circ$. Das bereits bekannte Dibrommesitylen, $C_6H_2Br_2(CH_3)_3$, ist krystallinisch und schmilzt bei 60° .

Schleift man 26 g Mesitylenchlorid mit 17 g geschmolzenem Natriumacetat und 16 g Essigsäure in eine Röhre ein und erhitzt vier Stunden lang auf $140-150^\circ$, erschöpft dann die Masse mit Äther, filtriert und fügt allmählich eine verdünnte Lösung von Kali hinzu, so erhält man nach dem Dekantieren des Äthers und Destillieren einen flüchtigen Rückstand, welcher im Vakuum getrocknet bei 242° siedet und der der Essigäther des Mesitylenalkohols ist. Dieser verseift sich mit Baryt und giebt eine angenehm riechende Flüssigkeit, wahrscheinlich Mesitylenalkohol.

Erhitzt man zwei Stunden lang ein Gemenge von Mesitylenacetat und Mesitylenchlorid mit dem gleichen Volum Salpetersäure von 1,42 spez. Gewicht (verdünnt mit dem zweifachen Volum Wasser) am Rückflusskühler, so entwickeln sich rote Dämpfe und

während der Abkühlung scheiden sich Krystalle aus der Flüssigkeit ab. Um das Überkochen zu verhüten muß man einige Stücke zerstoßene Retortenkohle in das Gefäß bringen. Die erstarrte Masse schließt ein schweres Öl ein, welches, an der Filterpumpe abgesogen, mit Natriumsulfid eine krystallinische Verbindung giebt und wahrscheinlich der Aldehyd, $C_6H_5(CH_2)_3CHO$, ist. Diese Krystalle schmelzen bei 165–166° und stimmen hierin mit der Mesitylensäure überein, der sie auch in ihrer Zusammensetzung gleichkommen.

Wenn 1 Teil Mesitylchlorid in einer geschlossenen Röhre mit einer alkoholischen Lösung von $1\frac{1}{2}$ Teil Cyankalium auf 120° erhitzt wird, so schwärzt sich die Masse unter Bildung eines reichlichen Absatzes. Dieser wurde mit Alkohol aufgenommen mit Kalilauge versetzt und 6 Stunden lang am Rückfluschkühler gekocht. Hierauf neutralisierte man das Kali durch Schwefelsäure, die man Tropfen für Tropfen zusetzte. Durch Schütteln mit Äther bilden sich drei Schichten: eine ätherische, eine wässrige und eine harzige; die letztere krystallisiert nach einigen Tagen: die Krystalle sind in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Schwefelsäure versetzt einen Niederschlag, der sehr leicht löslich in Alkohol und Äther ist und in hexagonalen, bei 97° schmelzbaren Blättchen krystallisiert. Aus verdünntem Alkohol erhält man Nadeln, aber keine Blättchen. Dieser Körper ist eine Säure von der Formel $C_6H_5(CH_2)_3CH_2COOH$, also *Dimethylphenyllessigsäure*. Sie bildet leicht Salze, selbst durch bloße Berührung mit Metallen, z. B. Kupfer.

Schmilzt man 12 g Mesitylen mit 3 g Pikrinsäure, so erhält man beim Abkühlen schöne gelbe Blättchen, welche das Pikrat des Mesitylens, $C_6H_2C_6H_5(NO_2)_3O$, sind. 0,730 g davon geben mit Ammoniak behandelt mit großer Leichtigkeit 0,513 g Ammoniumpikrat, während die Theorie 0,514 verlangt. Diese Verbindung, welche sehr leicht entsteht, kann dazu dienen, das Mesitylen aus dem Theeröl zu extrahieren. (C. r. 96. 500–502. [8.] Febr.)

W. R. E. Hodgkinson und F. E. Matthews, Über *Derivate des Fluorens*. Die Vff. beabsichtigen, bei ihren Versuchen ein Hydroxylderivat des Fluorens darzustellen. Das Material dazu hatten sie in nahezu reinem Zustande von SCHUCHARDT und KAHLBAUM bezogen. Es wurde fünf- bis sechsmal aus heißem Alkohol umkrystallisiert und zwar wurden nur diejenigen Krystalle benutzt, welche sich zwischen 25 und 30° abschieden. Ihr Schmelzpunkt war konstant 113° und der Siedepunkt 298–305°. Die schwache Fluorescenz, welche dieses Produkt noch besaß, konnte durch Sublimation über etwas Kaliumcarbonat beseitigt werden. Es wurde Dibromfluoren, $C_{12}H_8Br_2$, und Monobromfluoren, $C_{12}H_8Br$, dargestellt; beides feste Körper, welche bei der Oxydation ein substituiertes Diphenylketon lieferten. Die Vff. haben ferner die Fluorensulfonsäure, $C_{12}H_8SO_3H$, durch Einwirkung von SO_3HCl auf eine Chloroformlösung von Fluoren dargestellt. Von dieser Säure wurde das Kalium-, Barium- und Kadmiumsalz dargestellt und analysiert. Durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit Kali auf 400°, Ansäuern und Destillieren im Luftstrome erhielt man eine weiße krystallinische Masse, welche aus einer bei 205° schmelzenden Substanz, $C_{12}H_{10}O_8$, und einer anderen, in Wasser bedeutend schwerer löslichen Substanz bestand. Dieses unerwartete Resultat, die Bildung eines Trihydroxydiphenyls, konnte nur dadurch zu stande kommen, daß eine Methylengruppe aus dem Fluoren abgespalten und durch zwei Hydroxylgruppen ersetzt wurde. Durch Eintropfen des Kohlenwasserstoffes in schmelzendes Kali wurde ein Dihydroxydiphenyl, $C_{12}H_{10}O_2$, welches bei 98° schmolz, erhalten. Die Vff. diskutieren in der Kürze die Konstitution dieser Körper. Sie haben ferner das Dichlorfluoren, $C_{12}H_8Cl_2$, durch Einleitung von Chlor in eine kalte Chloroformlösung des Fluorens erhalten. Durch Anwendung von siedendem Chloroform wurde ein Körper $C_{12}H_8Cl$ erhalten. Eine völlig verschiedene Reaktion trat ein, als man das Chlor in siedendes Fluoren leitete. Geschmolzenes Kali reagiert energisch auf diese Chlorderivate, (Chem. N. 47. 69–70. 9. [1.] Febr. London, Chem. Soc.)

E. Louise, Über das *Benzoylmesitylen*. Vor kurzem (S. 43) hat der Vf. gezeigt, daß sich Benzyl leicht mit Mesitylen bei Gegenwart von Chlorammonium verbindet und einen neuen Kohlenwasserstoff, das Benzylmesitylen, giebt. Die Anwendung der Methode von FRIEDEL und CRAFTS führt ebenso leicht zur Verbindung von Benzoyl mit Benzoylchlorid.

20 g Benzoylchlorid werden mit 120 g Mesitylen in einem Ballon erhitzt, auf 100° erwärmt und dann Chloraluminium in kleinen Mengen zugesetzt. Die Reaktion ist vollendet, wenn man 3–4 g Chloraluminium angewendet hat. Sobald die Entwicklung von Salzsäure aufgehört hat, gießt man die Masse, welche dunkelviolett gefärbt ist, in Wasser und überläßt sie der Ruhe. Es scheidet sich an der Oberfläche eine Flüssigkeit ab, welche aus überschüssigem, nicht angegriffenem Mesitylen und dem Reaktionsprodukte besteht. Sie wird der Destillation unterworfen, wobei das Mesitylen zuerst übergeht und dann steigt das Thermometer rasch und erst über 360° geht ein dickes Produkt über, welches nach der Rektifikation schwach gelb gefärbt ist. Diese Verbindung zeigt in noch

höherem Grade als das Benzylmesitylen das Phänomen der Überschmelzung. Nach mehreren Wiederholungen konnte sie in Kältemischungen von -27° und selbst -40° gebracht werden, ohne zu krystallisieren. Die Krystallisation erfolgte aber sogleich, als man einen kleinen Krystall, der sich aus einer alkoholischen Lösung abgesetzt hatte, hinein brachte. Die krystallisierte Masse löst sich in Aceton, Essigsäure, Äther, Chloroform, Alkohol etc. und scheidet sich aus den verschiedenen Lösungen in großen durchscheinenden, farblosen Krystallen von schwach aromatischem Geruche ab, welche bei 29° schmelzen. Die Analyse entspricht der Formel $C_6H_5-CO-C_6H_3(CH_3)_3$. Da das Mesitylen symmetrisches Trimethylbenzol ist, so kann durch Substitution von 1 Benzoyl für 1 H nur ein einziges gemischtes Aceton entstehen, von dem es keine Isomeren giebt. (C. r. 96. 499–500. [19.*] Febr.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Alexander Kalecsinszky, *Quantitative Analyse des Amphibols von Szarvaskő bei Erlau*. Die spröde, opake, dunkelbraune, mattglänzende, krystallinische Masse ist stellenweise von grünen Adern durchsetzt und stammt von Szarvaskő bei Erlau her, wo J. SZABO dieselbe als Ader im Gesteine ausgeschieden fand. Das Mineral ist nach den Prismenflächen gut spaltbar, $H = 6$, spez. Gewicht bei $19^{\circ} C. = 3,2604$. In der Lötrohrflamme schmelzen die Ecken und Kanten zu einem dunkelgrünen, beinahe schwarzen Email. In Säuren ist das Mineral unlöslich. Die qualitative Untersuchung ergab folgende Bestandteile: Kieselsäure, Eisen, Magnesium, Aluminium, Calcium und Spuren von Mangan.

Der Weg, den Vf. bei der quantitativen Analyse dieses Minerals befolgte, war der gewöhnliche. Er erwähnt bloß, daß er sich von der Reinheit der Niederschläge selbst überzeugete und daß der Wassergehalt aus dem Gewichtsverluste nach dem Erhitzen auf dem Sandbade bestimmt wurde.

In 100 Tln. des Minerals waren die bereits erwähnten Bestandteile, als Oxyde berechnet, in folgender Menge vorhanden:

51,408 SiO₂, 21,26 Fe₂O₃, 3,85 Al₂O₃, Spuren MnO, 2,436 CaO, 18,610 MgO, 0,490 H₂O.

Wie man aus dieser Analyse ersieht, ist in diesem Minerale außer der Kieselsäure in bedeutender Menge Eisen, Magnesium und Aluminium vorhanden, und vergleicht man dieselbe mit anderen bekannten Analysen, so findet man, daß das Mineral in chemischer Beziehung dem *Hypersten* vom Radanthale (RAMMELSBURG, Handb. d. Mineralchem. 1875. 385) am nächsten steht. In physikalischer Beziehung jedoch, besonders die Spaltbarkeit, die Schmelzbarkeit und nach einer Mitteilung von SZABO auch die optischen Eigenschaften betreffend, ist das Mineral von Szarvaskő nicht als Hypersten, sondern als *Amphibol* anzusprechen. (Sep.-Abdr. aus Földtani Közlemény.)

Wilh. Thörner, *Analyse der Quelle des neuen Solbades zu Melle*. Das vor vier Jahren eröffnete Solbad Melle liegt etwa in der Mitte zwischen Löhne und Osnabrück und ist Station der hannoverschen Westbahn. Die Heilquelle entströmt einem im Jahre 1877 getriebenen Bohrloche von 360 Fuß rh. Tiefe, welches bis zum Felsen, das ist bis zu einer Tiefe von 160 Fuß rh. mit Kupferröhren (früher Eisenröhren) gefaßt ist und ergießt sich in einen ca. 3,5 Fuß weiten und ca. 15 Fuß tiefen, sehr stark ausgemauerten Brunnenschacht. Von hier aus wird die Sole durch Pumpen in die Reservoirs weitergetrieben. Das stark mit Gasen beladene Wasser der Quelle springt unter geeigneten Bedingungen bis etwa 12 Fuß über die Erdoberfläche empor. Der Druck in der Quelle steigt hierbei nur sehr allmählich und hat erst nach etwa einer Stunde seine volle Kraft erreicht. Die Quelle liefert bei einer Weite des Rohrloches von 2 Zoll rh. in einer Stunde ca. 2500 l, also in einem Tage etwa 60 cbm Wasser und besitzt eine Temperatur von $15,5^{\circ} C.$, bei $19,5^{\circ}$ Luftwärme. Die neutral reagierende und anfangs farblose Salzsole wird durch die Einwirkung des Sauerstoffes an der Luft schnell getrübt und setzt einen ockerartigen Niederschlag in den Reservoirs, Leitungen etc. ab, der hauptsächlich aus Eisen-Sauerstoffverbindungen besteht, jedoch noch nicht eingehender untersucht wurde.

Die Sole enthält viel freie, mechanisch beigemengte Gase, deren Quantität bis jetzt noch nicht genauer festgestellt werden konnte. Dieselben bestehen aus:

29,20 Volumproz.	Kohlensäure
0,80 „	Sauerstoff
70,00 „	Stickstoff.

Kohlen- und Schwefelwasserstoffgas konnten nicht nachgewiesen werden.

Die Sole enthält außerdem noch in 1 l 365,0 ccm — auf 0° C. und 760 mm Barometerstand reduziert — Gase absorbiert oder gelöst, die eine von den oben besprochenen freien Gasen durchaus verschiedene Zusammensetzung besitzen. Diese absorbierten Gase bestehen aus:

92,72 Volumproz.	Kohlensäure
0,84 „	Sauerstoff
6,44 „	Stickstoff.

Schwefel- und Kohlenwasserstoffgase waren auch hier nicht nachweisbar.

Das Wasser dieser Heilquelle besitzt ein spez. Gewicht von 1,0225 bei 19,0° C. und enthält in 1 l (1000 Tln. Wasser) bei 160° C. getrocknet 28,5580 Tle. Trockenrückstand. Dieser besteht aus:

Schwefelsaurem Kalk	4,027 537 p. c.	Chlorammonium	0,014 165 p. c.
„ Strontian	0,042 020 „	Phosphorsaurem Kalk	0,000 043 „
„ Natron	3,368 348 „	Kohlensaurem Kalk	0,086 444 „
„ Kali	0,202 730 „	Kohlensaurem Eisenoxydul	0,007 572 „
Chlornatrium	20,694 133 „	Kohlens. Manganoxydul	0,001 670 „
Chlorlithium	0,002 270 „	Kieselsäure	0,012 140 „
Chlormagnesium	0,814 048 „	Titansäure	0,000 025 „
Brommagnesium	0,000 390 „	Thonerde	0,000 102 „
Jodmagnesium	0,000 048 „	Freier Kohlensäure	1,129 004 „

Nach dieser Analyse muß die neue Heilquelle zu den Kochsalz- und Kohlensäure-, besonders aber auch stickstoffreicheren Solquellen gerechnet werden. - Sie nähert sich in ihrer chemischen Zusammensetzung, abgesehen von der niedrigeren Temperatur, den Thermalsolquellen von Oynhausen und Manheim und zeichnet sich besonders auch durch ihren nicht unbedeutenden Lithiongehalt aus. (Rep. anal. Chem. 3. 22—23. 15. Jan. Osnabrück.)

Die neueren Arbeiten über die elektromotorische Arbeitsfähigkeit chemischer Prozesse,

dargestellt

von

Dr. FR. NIEMÖLLER.

Von den verschiedenen Ursachen, welche die elektromotorische Kraft eines Elementes bedingen, worunter z. B. Temperaturunterschiede der Elektroden, Reibung der Flüssigkeit des Elementes beim Durchgange durch ein Diaphragma, Konzentrationsunterschiede der Flüssigkeit und namentlich die chemischen Prozesse zu rechnen sind, welche an den Elektroden sich abspielen, sind bis vor wenigen Jahren die beiden letzteren Ursachen verhältnismäßig wenig theoretisch und quantitativ untersucht worden. Erst HELMHOLTZ ist es im Jahre 1877 (82. 648) gelungen, die wahre Ursache der durch Konzentrationsunterschiede verursachten zu ermitteln.

Ist nämlich die Konzentration der Flüssigkeit an beiden Elektroden verschieden, so besitzt die Flüssigkeit des Elementes eine gewisse freie oder potentielle Energie, indem die Salz- und Wasserteilchen sich gegenseitig anziehen. Wie HELMHOLTZ in seiner oft zitierten Abhandlung zeigt, *muß bei allen von selbst verlaufenden Naturprozessen die freie Energie mit der Zeit kleiner werden*. Die Energie kann auf zweierlei Art mit der Zeit kleiner werden, entweder durch Diffusionsvorgänge, oder durch den elektrischen Strom, welcher erzeugt wird, wenn man beide Elektroden metallisch verbindet. Denn in beiden Fällen wird ein Ausgleich der Konzentration herbeigeführt. Die Diffusion ist nicht umkehrbar, es wird bei der Diffusion keine Arbeit gewonnen. Wohl aber ist der elektrische Strom umkehrbar, und da bei umkehrbaren Vorgängen das Maximum der Arbeit geleistet wird, welches bei dem Übergange geleistet werden kann, so ist die bei diesem letzteren Vorgange geleistete Stromarbeit unmittelbar gleich der Abnahme der freien Energie der Lösung. Da nun durch Verdunsten und Niederschlagen von Wasser in die Lösung des Elementes dieselbe Abnahme des Konzentrationsunterschiedes erreicht werden und die hierbei von der Lösung geleistete Arbeit aus dem Drucke des Wasserdampfes über der Salzlösung berechnet werden kann, gelingt es, eine Beziehung aufzufinden zwischen den

Dampfdrucken an beiden Elektroden und der Stromarbeit, mit deren Hilfe man die elektromotorische Kraft aus diesen als bekannt vorausgesetzten Dampfdrucken berechnen kann.

Fast gleichzeitig mit der Arbeit von HELMHOLTZ erschienen drei Arbeiten von F. BRAUN (WIED. Ann. N. F. 5. 182; 16. 561; 17. 593), welche die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von den an den Elektroden stattfindenden chemischen Prozessen behandeln. Die Resultate, zu denen F. BRAUN durch die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie gelangt, sind so wichtig für die Theorie der Hydrokette und vielleicht für die ganze physikalische Chemie, daß dieselben ausführlicher mitgeteilt werden müssen. Zuerst soll noch kurz die bisher übliche Theorie, deren Begründer W. THOMSON ist (82. 700), besprochen werden.

In der THOMSON'schen Theorie spielt der Begriff der Stromarbeit eine Hauptrolle. Ist E die elektromotorische Kraft einer Kette vom Widerstande W , welche vom Strome J durchflossen wird, so ist $E = WJ$ (OHM). Wenn die Kette durch einen metallischen Leiter geschlossen wird, so ist die im ganzen geschlossenen Strome frei werdende Wärmemenge gleich WJ^2 , welches Gesetz vielfach experimentell bestätigt wurde. Diese Wärmemenge kann ebenso gut durch EJ ausgedrückt werden. Da der Strom die Teilchen des Leiters in Wärmeschwingungen versetzt und dabei also innere Arbeit geleistet hat, so ist das Produkt EJ als Stromarbeit zu bezeichnen.

THOMSON schließt nun folgendermaßen: Die Arbeitsmenge EJ in der Zeiteinheit entsteht auf Kosten einer ihr äquivalenten Wärmemenge Q , welche bei den chemischen Prozessen auftritt, die beim Stromdurchgange im Elemente sich abspielen. Da die in der Sekunde zersetzten resp. neugebildeten Produkte dem Stromdurchgange proportional sind, so kann man setzen $Q = qJ$ und man hat $EJ = qJ$, oder $E = q$.

Bei der Berechnung von q sind zwei Arten von Ketten zu unterscheiden. Bei den Elementen der ersten Art, welche von EXNER angegeben sind (Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 84, WIED. Ann. 15. 412), findet nur ein chemischer Prozeß statt, weil die eine Elektrode unangreifbar ist; hierzu gehört das Element $Hg/Br/Pt$ oder $Hg/J/C$. Hier bildet sich Quecksilberjodür, während die Kohle vom Jod nicht angegriffen wird. q ist bei diesen Elementen einfach gleich der Wärmetönung des auftretenden Prozesses, gerechnet für so viel Gramm Substanz, als elektrochemisch mit 18 g H_2O äquivalent sind.

Die Elemente zweiter Art sind vom Typus des DANIELL'schen, worin also mindestens zwei Prozesse beim Stromdurchgange vorkommen. Beim DANIELL'schen Elemente $Zn/ZnSO_4/CuSO_4/Cu$ (es soll immer der negative Pol vorangestellt werden), wird Zink in wässriger Zinksulfatlösung aufgelöst und eine äquivalente Menge Cu aus Kupfersulfatlösung ausgeschieden. Nehmen wir die Strommenge so groß an, daß sie 18 g H_2O zersetzt, so wird nach den Messungen J. THOMSENS durch die Bildung einer elektrochemisch äquivalenten Menge Zinksulfat die Wärmemenge 106 Kilogrammkalorien frei, dagegen durch die Zerlegung der äquivalenten Menge Kupfersulfat 56 Kalorien gebunden, so daß noch $106 - 56 = 50$ Kal. disponibel bleiben für Stromarbeit. Um bequeme Zahlen zu haben, giebt BRAUN die Wärmetönungen in halben Kilogrammkalorien an, dann ist für das DANIELL'sche Element $q = 100$. E und q werden numerisch gleich, wenn man die elektromotorische Kraft des DANIELL'schen Elementes auch gleich 100 setzt. In Folgendem sollen diese Maße beibehalten werden, die Wärmetönungen werden in halben Kalorien ($\frac{1}{2}$ Kal.) angegeben und die elektromotorische Kraft 1 ist gleich 0,01 DANIELL. Durch die Gleichung $qJ = EJ$ wird ausgesagt, daß sich im unpolarisierbaren Elemente alle disponible chemische Wärme in Stromarbeit umsetzt. THOMSON hat diesen Satz an Versuchen von JOULE, welche sich auf das DANIELL'sche Element bezogen, geprüft und hinreichend bestätigt gefunden.

Daß die THOMSON'sche Theorie für manche Kombinationen falsche Werte für die elektromotorische Kraft liefert, ist schon früher bemerkt worden, aber durch die experimentellen Arbeiten BRAUNS ist die Zahl der Ausnahmen von der THOMSON'schen Regel so gesteigert worden, daß sie berechnigte Zweifel an der Richtigkeit der Theorie wachrufen. Die theoretische Kritik BRAUNS gründet sich auf den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, mit welchem die THOMSON'sche Ansicht im Widerspruche steht.

Zum leichteren Verständnisse der Gründe gegen die THOMSON'sche Theorie soll zunächst untersucht werden, welche äußere nutzbare Arbeit mit einem kon-

stanten Elemente im günstigsten Falle geleistet werden kann. Man kann leicht beweisen, daß alle durch das Produkt EJ dargestellte Stromarbeit auch als äußere nutzbare Arbeit erhalten werden kann, wenn nur J sehr klein ist. Soll ein Strom Arbeit leisten, so wird man ihn ein Solenoid durchfließen lassen, in dessen Achse ein gesättigter Magnetstab frei beweglich ist. An den Magnetstab sei eine Last gehängt. Wenn der Strom geschlossen wird, so wird der Magnetstab hineingezogen, und zwar lege er in der sehr klein gewählten Zeiteinheit den kleinen Weg u zurück. Übt der Strom J auf den Magnetstab während der Bewegung die elektrodynamische Kraft K aus, welche mit J proportional ist, so daß man $K = kJ$ setzen kann, so ist kJu die vom Strome in der Zeiteinheit geleistete äußere Arbeit. Nach dem Induktionsgesetze übt der Magnet bei dieser Bewegung eine elektromotorische Kraft auf den Leiter aus, welche der Kraft E des Elementes entgegenwirkt und deren GröÙe durch ku gemessen wird. Im ganzen Stromkreise vom Widerstande W wirkt also die Kraft $E - ku$, und nach dem OHM'schen Gesetze muß $J = \frac{E - ku}{W}$ sein. Hieraus folgt $E = ku + WJ$, und demnach ist die

Stromarbeit $EJ = kuJ + WJ^2$. Es wird also die Stromarbeit teils in äußere Arbeit, teils in Wärme WJ^2 umgesetzt.

Man kann nun aber die Bewegung des Magneten so regulieren, daß fast gar keine Wärme entsteht, sondern fast alle Stromarbeit EJ in äußere Arbeit umgesetzt wird.

Es sei z. B. $E = 200$, $ku = 199$, $W = 10$, so ist $J = \frac{1}{10}$, dann ist die in der Zeiteinheit geleistete Stromarbeit = 20 cal, die geleistete äußere Arbeit = 19,9 cal, dagegen die im Draht gebliebene Wärme nur gleich 0,1 cal. *Theoretisch kann man also die Bewegung des Magneten immer so einrichten, daß beliebig wenig Wärme der Drahtleitung verloren geht, und die ganze Stromarbeit EJ in nutzbare äußere Arbeit verwandelt wird.* (Wegen der geringen Stromstärke wird in diesem Falle die Kette zwar nur langsam arbeiten, aber darauf kommt es hier nicht an, sondern nur auf das Verhältnis zwischen Stromarbeit und äußerer Arbeit.)

Wenn also nach obiger Betrachtung theoretisch alle durch das Produkt EJ angegebene Stromarbeit in äußere Arbeit umgesetzt werden kann, so folgt hieraus sofort nach der THOMSON'schen Theorie, daß beim unpolarisierbaren Elemente die ganze chemische Wärme in nutzbare äußere Arbeit übergehen kann.

Gewöhnliche Wärme kann bekanntlich niemals vollständig in Arbeit verwandelt werden, sondern nur ein Bruchteil derselben. Ist z. B. bei einer Dampfmaschine q die aus dem Kessel bei der Temperatur T entnommene Wärme, so wird immer eine gewisse Wärmemenge q' bei der Temperatur t an den Kühler abgegeben und es kann nach dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie höchstens der Betrag $q - q' = q \left(1 - \frac{t}{T}\right)$ in Arbeit verwandelt werden, wenn nämlich der Vorgang umkehrbar ist. Die chemische Wärme müßte also von diesem allgemeinen Naturgesetz eine Ausnahme machen, wenn die THOMSON'sche Theorie richtig wäre. Es liegt bis jetzt kein Fall vor, daß chemische Wärme einen größeren Nutzeffekt lieferte als gewöhnliche Wärme. In einem Gasmotor liefert die durch Explosion frei werdende Wärme durchaus nicht mehr Arbeit, als wenn den Zersetzungsprodukten auf irgend eine Weise dieselbe Wärmemenge zugeführt und diese zur Arbeit benutzt würde.

Liefern die an den Elektroden auftretenden chemischen Prozesse dissoziierbare Verbindungen, so kann man durch analoge Betrachtungen, wie sie beim Beweis des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie angestellt werden, sogar streng beweisen, daß in der Kette nur ein Bruchteil der Verbindungswärme in Stromarbeit übergehen kann.

Um Übereinstimmung mit dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie zu erzielen, müssen die bisherigen Schlüsse zunächst für die Elemente vom ersten Typus, (in welchen nur ein chemischer Prozess stattfindet), folgendermaßen abgeändert werden: Ist q die ganze Wärme, welche beim Durchgange der chemischen Stromeinheit frei wird, so geht von der ganzen beim Durchgange des Stromes J in der Zeiteinheit entwickelten Wärme qJ nur ein Bruchteil in Stromarbeit EJ über. Wir setzen nach Analogie der Dampfmaschinenformel diesen Bruchteil gleich $qJ \left(1 - \frac{t}{T}\right)$ und erhalten $EJ = qJ \left(1 - \frac{t}{T}\right)$ oder $E = q \left(1 - \frac{t}{T}\right) = qx$, wenn $1 - \frac{t}{T}$ der Kürze halber mit x bezeichnet wird. Den echten Bruch $1 - \frac{t}{T}$ nennt BRAUN den *Nutzeffekt* des chemischen Prozesses und qx die *Arbeitsfähigkeit* desselben.

Ehe wir auf die Bedeutung der Temperatur T eingehen, sollen zunächst die Versuche mitgeteilt werden, welche BRAUN behufs Bestätigung seiner Theorie an Elementen vom ersten Typus angestellt hat. Schon vorher hatte EXNER die elektromotorische Kraft einer Anzahl solcher Elemente bestimmt und eine auffallende Übereinstimmung zwischen der THOMSON'schen Ansicht und der Erfahrung gefunden. Zum Beispiel fand er für die elektromotorische Kraft des Elementes $Ag/Br/C$ den Wert 91, DANIELL = 100, während $q = 90,8$ ($\frac{1}{2}$ cal) ist. BRAUN hat die von EXNER angestellten Versuche wiederholt und namentlich viel Sorgfalt auf die Herstellung chemisch reiner Stoffe sowie die Fernhaltung des Wasserdampfes der Luft von den teilweise sehr hygroskopischen Substanzen verwandt. Behufs Messung der elektromotorischen Kraft von $Pb/Br/Pt$ wurde trocknes Brom in ein mit trockner Luft gefülltes Glasgefäß überdestilliert und dieses zugeschnitten. Ein in das Brom tauchender eingeschmolzener Platindraht bildete den positiven Pol, ein zweiter eingeschmolzener Platindraht trug den in das Brom eintauchenden Bleistreifen. Die elektromotorischen Kräfte wurden mit dem Elektrometer und Galvanometer bestimmt. Wegen Raummangels müssen wir leider auf eine genaue Beschreibung der interessanten Versuche verzichten und verweisen daher auf die Originalabhandlung. In folgender Tabelle I sind die Resultate kurz zusammengestellt. Die erste Rubrik giebt die Wärmetönungen bezogen auf so viel Gramm Substanz, als 2 g Wasserstoff elektrochemischäquivalent sind (in $\frac{1}{2}$ cal); die zweite Reihe enthält die beobachteten elektromotorischen Kräfte oder Arbeitsfähigkeiten; die dritte den elektromotorischen Nutzeffekt, d. h. die Arbeitsfähigkeit dividiert durch die Wärmetönung.

I

	Wärmetönung		Arbeitsfähigkeit	Nutzeffekt	
	flüssig	gasförmig		flüssig	gasförmig
(Pb, Br ₂)	128,9	144,9	118	0,91	0,79
(Ag ₂ , Br ₂)	90,8	106,8	85	0,94	0,79
(Hg ₂ , Br ₂)	136,6	152,6	63	0,46	0,41
(Hg ₂ , J ₂)	96,9	118,5	48	0,50	0,41
(Ag ₂ , J ₂)	55,2	76,8	60	1,09	0,78
(Ag ₂ , Cl ₂)	117,5	—	97	0,83	—

Die Zahl für Chlorsilber ist an der Kombination Ag (Chlorwasser) Graphit beobachtet, da wasserfreies flüssiges Chlor das Platin heftig angriff. BRAUN führt Gründe an, daß man bei der Bildung von AgJ mit der Wärmetönung für gasför-

miges Jod zu rechnen habe; da der Siedepunkt von Jod bei 200° liegt, so muß dieses bei höheren Versuchstemperaturen sicher geschehen. Dann sind also die elektromotorischen Kräfte sämtlich kleiner, als die aus den Wärmetönungen nach der THOMSON'schen Regel berechneten und damit ist auch experimentell die Unrichtigkeit dieser Regel nachgewiesen.

Wenn beim Durchgange des Stromes 1 durch das Element $\text{Ag}/\text{Cl}_{\text{aq}}/\text{C}$ 117,5 ($\frac{1}{2}$ cal) frei werden und hiervon nur 97 für Arbeit in der Leitung verbraucht werden, so muß natürlich der Rest 20,5 im Elemente bleiben; das Element muß sich also erwärmen, auch wenn der Widerstand w desselben so klein ist, daß die JOULE'sche Wärme wJ , verschwindet.

Ehe wir auf die Elemente vom zweiten Typus eingehen, sollen einige Bemerkungen über den Nutzeffekt $x = 1 - \frac{t}{T}$ gemacht werden. Bei der Bildung von Quecksilberjodür ist $x = 0,41$; nimmt man für die absolute Temperatur t der Umgebung $273 + 22 = 295^{\circ}$, so berechnet sich $T = 500^{\circ}$. Das Element arbeitet also mit demselben theoretischen Nutzeffekte, wie eine Dampfmaschine, deren Kessel die Temperatur 227°C . und deren Kühler die Temperatur 22° hat. Bei der Bildung von Bleibromid ($x = 0,79$) muß sogar $T = 1200^{\circ}$ gesetzt werden.

Die Elemente arbeiten also wie Maschinen, deren Dampf eine äußerst hohe Temperatur besitzt. Man muß annehmen, „daß das Molekül selbst zur arbeitenden Maschine wird; die Wärme von hoher Temperatur wird nicht erst auf Körper von niedriger Temperatur übertragen, sondern sofort in diejenige Energieform umgesetzt, welche man strömende Elektrizität nennt“.

Die Temperatur T ist also mindestens so hoch, wie die Zersetzungstemperatur des Elektrolyten, sie kann auch höher liegen. Sie wird außerdem noch abhängen von der Natur des Lösungsmittels und des festen Körpers, woraus die Elektrode besteht. Der Nutzeffekt ist im allgemeinen um so kleiner, je niedriger die Dissociationstemperatur der Verbindung liegt. In der That haben die Verbindungen Hg_2J_2 und Hg_2Br_2 , deren Dissociationstemperatur erreicht worden ist, einen kleinen Nutzeffekt.

Wie nun die Verbindungswärme in strömende Elektrizität verwandelt wird, darüber kann man natürlich nur Hypothesen aufstellen. Man wird den Vorgang bei der Bildung eines Moleküls vergleichen mit der Explosion in einem Gasmotor. Die plötzliche Temperatursteigerung bis zur absoluten Temperatur T muß eine bedeutende Zunahme des Druckes und des Volums des Moleküls bewirken, der Äther wird erschüttelt und diese fortdauernden Ätherschütterungen werden eben als elektrische Strömung wahrgenommen. Die umgebende Mischung von der Temperatur t spielt dabei die Rolle eines Kondensators, sie nimmt eine gewisse Wärme $q' = \frac{qt}{T}$ auf, welche im polarisierbaren Elemente einen Teil der Wärme der sogenannten sekundären Prozesse bildet.

Wie ist nun die elektromotorische Kraft der unpolarisierbaren Elemente zweiter Art zu berechnen, in welchen beim Stromdurchgange zwei Prozesse sich abspielen? Betrachten wir wieder das DANIELL'sche Element $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4/\text{CuSO}_4/\text{Cu}$. Bei der Bildung des Moleküls ZnSO_4 , welche mit der Wärmetönung q_1 verläuft, wird die Kraft q_1x_1 erzeugt, wenn x_1 den Nutzeffekt dieses Prozesses bezeichnet. Bei der Zerlegung des Moleküls CuSO_4 in Cu und SO_4 ist zu berücksichtigen, daß dieser Vorgang offenbar reversibel ist, denn bei der Zerlegung wird so viel elektromotorische Kraft verloren, als bei der Bildung gewonnen wird. CuSO_4 bedarf zur Zerlegung einer gewissen Wärmemenge q_2 , von dieser braucht die Stromarbeit nur einen Teil zu liefern, q_2x_2 , wenn der echte Bruch x_2 der Nutzeffekt ist, die übrige Wärme, welche an q_2 noch fehlt, wird aus der Umgebung genommen.

Es tritt hier derselbe Fall ein, wie bei einer Dampfmaschine, welche unter Aufwand von Arbeit in umgekehrte Bewegung gesetzt wird. Es wird dann Wärme bei niedriger Temperatur dem Kondensator entnommen und bei hoher Temperatur dem Kessel zugeführt. Für das DANIEL'sche Element bleibt also die elektromotorische Kraft $E = q_1x_1 - q_2x_2$ disponibel, nicht, wie die bisherige Theorie verlangte $E = q_1 - q_2$.

(Schluß folgt.)

Kleine Mitteilungen.

Über Verdünnung und Mischung von Säuren, Alkohol und Salzlösungen,
von TH. J. WRAMPFLMEIER. Wenn man 100 g Alkohol von 75 Gewichtsprozenten mischt mit 100 g Alkohol von 25 Gewichtsprozenten, so wird man 200 g Alkohol von 50 Gewichtsprozenten erhalten, weil in den ersten 100 g 75 g absoluter Alkohol, in den zweiten 25 g enthalten sind, so daß in den resultierenden 200 g zusammen 100 g = 50 p. c. enthalten sein müssen. Nun enthalten aber auch 100 g 75 prozentiger Alkohol 25 g absoluten Alkohol mehr als nötig ist, um 50 prozentigen zu haben, während den 100 g 25 prozentigen Alkohol 25 g absoluter Alkohol an der Stärke von 50 p. c. fehlen. Hätten wir daher aus 75 prozentigem und 25 prozentigem Alkohol 50 prozentigen zu machen, so müßten wir soviel des stärkeren Alkohols zum schwächeren hinzufügen, daß der Überschuss über 50 p. c. des ersteren gerade genügt, um das dem letzteren an 50 p. c. Fehlende zu decken. Also im allgemeinen sind zwei Alkohole verschiedener Stärke vorhanden und es soll daraus ein Alkohol gemacht werden, dessen Stärke zwischen beiden liegt, so muß von dem stärkeren gerade soviel zum schwächeren gegossen werden, daß sein Plus an Alkohol dem Minus des schwächeren gleich wird.

Ist P = Proc. Alkohol des stärkeren
 $\frac{P}{W}$ = " " " schwächeren
 W = Gewicht des stärkeren
 $\frac{w}{w}$ = " " " schwächeren,

so ist $P \times W$ = Menge an absolutem Alkohol im stärkeren und $(P-p')$ W = dem Überschusse an absolutem Alkohol, welche erforderlich ist, um Alkohol von der Stärke p' zu erhalten. Ebenso ist $(p'-p) w$ = dem der schwächeren Lösung an der Stärke p' Fehlenden.

Um daher eine Mischung von der Stärke p' zu erhalten, müssen wir so mischen, daß

$$(P-p') W = (p'-p) w$$

wird; wir haben daher die Proportion;

$$(P-p') : (p'-p) = w : W.$$

Soll statt einer schwächeren Lösung zur Verdünnung von Alkohol oder Säuren Wasser gebraucht werden, so wird $p = 0$, und die Gleichung wird:

$$p' : P - p' = \text{Wasser}.$$

Folgende Beispiele mögen diese einfache Erwägung illustrieren:

1. Gegeben das Gewicht einer stärkeren Lösung. Wieviel von einer schwächeren Lösung ist erforderlich, um eine dazwischen liegende Stärke zu erhalten?

$$p' - p : P - p' = W : x;$$

oder wenn statt der schwächeren Lösung Wasser genommen werden soll:

$$p' : P - p' = W : x.$$

Z. B. 100 k 70prozent. Salpetersäure braucht wieviel zehnprozentige Säure, um 50 prozent. zu werden?

$$(50-10) : (70-50) = 100 : x = 50 \text{ k zehnprozent. Säure};$$

oder wenn statt der zehnprozentigen Säure Wasser verwandt werden soll:

$$50 : (70-50) = 100 : x = 40 \text{ k Wasser}.$$

2. Gegeben das Gewicht der schwächeren Lösung, wieviel stärkere ist erforderlich?

$$(P-p') : (p'-p) = w : x$$

x = dem erforderlichen Gewichte der stärkeren.

Z. B. 100 k Alkohol von 23 Gewichtsprozent sollen durch Zugabe von 93 prozentigem Alkohol in 45 p. c. übergeführt werden. Wieviel 93 prozentiger Alkohol muß zugegossen werden?

$$(93-45) : (45-23) = 100 : x.$$

$$x = 45,8 \text{ k}.$$

3. Es soll eine bestimmte Menge einer in der Stärke zwischen zwei Lösungen liegenden Mischung bereitet werden. Wieviel von der stärkeren und der schwächeren ist erforderlich?

Es sei a = Gewicht des Alkohols von der verlangten Stärke p'

x = Gewicht des von der Stärke P erforderlichen Alkohols,

so ist $a-x$ das Gewicht des erforderlichen Alkohols von der Stärke p .

Wir haben daher

$$(P-p') : (p'-p) = (a-x) : x,$$

woraus sich berechnet:

$$a = \frac{(P-p) \cdot x}{(p'-p)}.$$

Z. B. Es sollen 10 k 85prozentiger Alkohol hergestellt werden, wieviel 91prozentiger und 45,5prozentiger Alkohol ist dazu erforderlich:

$$(91-45,5) : 85-45,5 = 10 : x$$

$$x = 8,68 \text{ k} = \text{Gewicht des erforderlichen 91 prozentig. Alkohols}$$

$$10 - x = 1,32 \text{ k} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad 45,5 \quad \text{,,} \quad \text{,,}$$

4. Sind endlich drei oder mehrere Lösungen vorhanden, aus denen eine Lösung von bestimmter Stärke hergestellt werden soll, so läßt sich das Verhältnis leicht wie folgt berechnen:

Es sei P = Prozentgehalt des stärksten Alkohols

W = dem Gewichte desselben

p' = der gewünschte Prozentgehalt

p'' = Prozentgehalt eines schwächeren vorhandenen Alkohols

w = das Gewicht des letzteren

p = Prozentgehalt des schwächsten Alkohols

w' = das Gewicht desselben,

so ist:

$$(P-p') W = (p'-p'') w + (p'-p) w.$$

Z. B. Wir haben 10 k zehnprozentigen Alkohol, welchen wir unter Verwendung von zwei Kilo 25prozentigen Alkohol durch Zusatz von 90prozentigen in 50prozent. verwandeln wollen. Wieviel 90prozentigen müssen wir zusetzen:

$P = 90, W = x; p'' = 50; p' = 25, w = 2, p = 10, w' = 10$ und $(90-50) x = (50-25) 2 + (50-10) 10 x = 11,25 \text{ k}$ 90prozent. Alkohol sind erforderlich.

Oder: Man wünscht 10 k 45,5prozent. Alkohol unter Verwendung von 2 k 40prozentigen Alkohol zu erhalten. Wieviel 91prozentiger Alkohol und wieviel Wasser muß angewendet werden?

$$P = 91, p' = 45,5; p'' = 40$$

$$p = 0, w = 2, W = x,$$

dann ist:

$W' = 10$ (der gewünschten Anzahl Kilo) — 2 (Gewicht von w) — x (der von 91prozentigem Alkohol erforderlichen Kilozahl):

$$91 = 45,5 \quad x = (45,5-40) 2 + 45 (10-2-x)$$

$$x = 4,05 \text{ k 91prozentiger Alkohol}$$

$$10 - (2 + 4,05) = 3,95 \text{ k Wasser.}$$

Diese Beispiele ließen sich leicht durch andere aus der Praxis vermehren; sie genügen jedoch, um die Einfachheit und allgemeine Anwendbarkeit dieser Rechnungsart darzustellen. (Rep. anal. Chem. 3. 40—42.)

Inhalt: André, G., Ammoniumbleichchloride und Bleioxychloride 213. — Clermont, A., Darst. der Äther der Trichloressigsäure 214. — Cowper, C. R., Einwirk. von Chlor auf Metalle 213. — Engel, R., Allotropisches Arsen 212. — Franchimont, A. P. N., Vorlesungsversuche 209. — Friedburg, L. H., Schwefelkohlenstoff 212. — Hill, H. B., Substituierte Akryl- und Propionsäure 213. — Hodgkinson, W. R. E., und F. E. Matthews, Derivate des Fluorens 216. — Kalecsinszky, A., Amphibol von Szarvaskő 217. — Koninck, O. de, Isomerie in der Pyridinreihe 215. — Louise, E., Benzoylmesthylene 216. — Maquenne, Kobaltammoniakverbb. 213. — Niemöller, Fr., Elektromotorische Arbeitsfähigkeit chem. Prozesse 218. — Robinet, G., Mesthylene 215. — Scrivanow, G., Trooknes galvan. Element 209. — Thörner, W., Solbad zu Melle 217. — Tscherniac, J., und T. H. Norton, Sulfocyanpropimin 214. — Wrampelmeier, Th. J., Verdünnung und Mischung von Säuren, Alkoh. und Salzlösungen 223. — Wright, L. T., Eisenoxyd. 213.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6-8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Überblick.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, *Untersuchungen über die Chromate*. Der Vf. hat die Lösungswärmen des Kalium- und Ammoniumdichromates, sowie der Chlorochromsäure, die Neutralisationswärme der Chromsäure durch Kali und Ammoniak bestimmt und die Einwirkung der Säuren auf die Chromate studiert.

1. Lösungswärme. Kaliumdichromat.

$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}$ (147,1 g) gelöst in dem 40fachen Gewichte Wasser bei $11,6^\circ$: $-8,51$ cal.

Diese Zahl stimmt mit den von anderen Autoren angegebenen ($-8,54$ von GRAHAM; $-8,51$ von THOMSEN; $-8,53$ cal von MORGES) gut überein. Ihre Variation mit der Temperatur (aus den spezifischen Wärmen berechnet) ist gering: $-0,006$ ($t-15^\circ$).

Ammoniumdichromat.

$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{NH}_4$ (126 g) [1 Tl. Salz + 40 Tle. Wasser] bei 13° : $-6,22$ cal.

Anknüpfend hieran teilt Vf. folgende Zahlen mit, welche er nicht von neuem bestimmt hat:

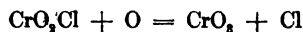
CrO_4K (97,1 g) + Wasser: $-2,55$ (GRAHAM) : $-2,63$ cal (MORGES)
 CrO_3 (50 g) + Wasser: $1,1$ cal (GRAHAM).

Die letzte Zahl zeigt, wie gering die Affinität der Chromsäure zu Wasser ist und weshalb diese Säure nicht wie die stärkeren Säuren bestimmte Hydrate bildet. Sie nähert sich hierin mehr der Essigsäure, und besonders der schwefligen Säure und der Kohlensäure.

Chlorochromsäure.

$\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$ (155 g) (1 Tl. + 100 Tle. Wasser) bei 8° : $+17,02$ und $+16,33$ cal;
 im Mittel $+16,67$ cal.

Dieser Wert ist mit der Lösungswärme der Chloride des Zinns und des Arsens zu vergleichen. Es folgt daraus, daß:



bei Abwesenheit von Wasser $+10,9$ cal entwickeln würde. Die Chlorochromsäure stellt sich in dieser Beziehung zwischen die sehr oxydierbaren Säurechloride (Phosphor, Silicium) und das Zinnchlorid. Sie entfernt sich dagegen von den gewöhnlichen Metallchloriden, deren Bildungswärme im allgemeinen die der Oxyde übertrifft.

2. Neutralisation. *Kaliumchromat.*

Nach THOMSEN hat man:

CrO_3 verdünnt + NaO verdünnt bei 18° +12,4 cal.

Der Vf. nimmt diesen Wert für CrO_3 verdünnt + KO verdünnt an. Eine Berechnung auf grund der spezifischen Wärmen der Lösungen (MARIGNAC) zeigt, daß er für jeden Grad Temperaturerhöhung um $-0,03$ cal variiert. Man hat demnach bei 12° : +12,6, bei 8° : +12,7 cal. Der Vf. hat ferner gefunden:

$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{K}$ (14,1 g = 6 l) + KO (47,1 g = 2 l) bei 12° : +11,6 cal,

eine Zahl, welche um eine kleine Größe (+0,13 cal) durch Zusatz eines Überschusses von Kali wächst. Hieraus berechnet sich:

2CrO_3 verdünnt + KO verdünnt; bei 12° : +25,2—11,8 = +13,4; bei 8° : +13,6;
bei 18° : +13,2 cal.

(THOMSEN fand bei 18° für 2CrO_3 + NaO : +13,1 cal).

Ammoniumchromat. Der Vf. hat gefunden:

$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{Am}$ (126 g = 4 l) + NH_3 (1 Äq. = 2 l) bei 12° : . . . +10,2 cal,

auf weiteren Zusatz von 2KO (1 Äq. = 2 l): . . . + 3,2 cal,

$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{Am}$ (126 g = 4 l) + 2KO (1 Äq. = 2 l) bei 12° : . . . +13,24 cal.

Die Verdrängung ist in Fällen dieser Art vollständig, wie Vf. schon früher zeigte: es folgt hieraus:

2CrO_3 verdünnt + NH_3 verdünnt bei 12° : [25,2—13,2] = +12,0 cal

CrO_3 verdünnt + NH_3 verd. bei 12° : $\frac{1}{2}$ [12,0+10,2] = +11,1 cal.

Zwischen der Bildungswärme der gelösten Kali- und Ammoniaksalze zeigt sich hier wieder diese nahezu konstante Differenz (+1,5 für das neutrale Salz, 1,6 cal für das saure Salz), welche schon für die Mehrzahl der bekannten Säuren beobachtet wurde.

Um die wahre Bildungswärme der Chromate mit der der anderen Salze zu vergleichen, muß man sie auf den festen Zustand der reagierenden Körper berechnen. Demnach hat man:

(1) CrO_3 fest + KO fest = CrO_3K : +47,8 cal; 2CrO_3 + KO : +53,4 cal.

(2) $\{[\text{CrO}_3 \text{ fest} + \text{HO fest}] + \text{KHO}_2 \text{ fest} = \text{CrO}_3\text{K fest} + \text{H}_2\text{O fest}: +29,5 \text{ cal}$
 $[2\text{CrO}_3 \text{ fest} + \text{H}_2\text{O fest}] + \text{KHO}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3\text{K fest} + 3\text{HO fest}: +37,3 \text{ cal}$

Diese Zahlen sind etwas geringer, als die für die Bildungswärmen der Kaliumsulfate:

[I] SO_3 + KO = SO_3K : +70,7 cal; 2SO_3 + KO = $\text{S}_2\text{O}_7\text{K}$: +83,8 cal

(II) $\{ \text{SO}_3\text{H fest} + \text{KHO}_2 = \text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O fest}: +40,7 \text{ cal}$
 $2\text{SO}_3\text{H fest} + \text{KHO}_2 = \text{S}_2\text{O}_7\text{KH} + \text{H}_2\text{O fest}: +48,2 \text{ cal}; \text{S}_2\text{O}_7\text{K} + 3\text{HO fest}: +43,6 \text{ cal}$

Das Überwiegen der Schwefelsäure ist hierdurch dargethan. Die Bildungswärme des festen neutralen Chromates, nach der Formel (II) berechnet, übersteigt die des Acetates (21,9 cal), aber sie ist geringer, als die des Nitrates (+42,6 cal).

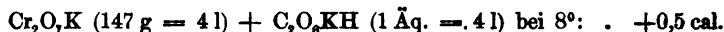
Diese Zahlen geben eine allgemeine Vorstellung über die relative Energie der Chromsäure im festen Zustande im Vergleiche mit anderen Säuren.

Um dieselbe aber genauer zu präzisieren, ist es nötig, die Wirkung der Säure bei Gegenwart von Wasser zu vergleichen.

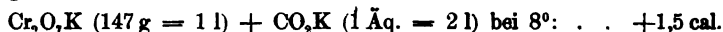
Unter diesen Umständen verlieren die stärkeren Säuren einen Teil ihrer Energie infolge der Bildung gewisser beständiger Hydrate, während die Säuren, die keine Hydrate bilden, nicht viel anders wirken, als bei Abwesenheit des Lösungsmittels. Man kann bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse diese Vergleichung nicht in aller Strenge ausführen, in annähernder Weise aber gelingt es, wenn man die Bildungswärme der gelösten Säure auf wasserfreie und trockne Salze bezieht, wenigstens allemal dann, wenn diese Salze selbst keine beständigen Hydrate bilden (Essai de Méc. chim. 2. 591 und 595).

In dieser Weise erhält man folgende Zusammenstellung:

wichtazustände und die Möglichkeit einer umgekehrten Reaktion des Dichromates auf das Dicarbonat. Die folgenden Versuche bestätigen dies:



Die totale Zersetzung würde etwa $+0,8 \text{ cal}$ verlangen; man sieht, daß eine teilweise Zersetzung unter Bildung von neutralem Chromat stattgefunden hat. Mit dem neutralen Carbonat geht die Reaktion weiter:



Die totale Zersetzung würde $+1,8 \text{ cal}$ verlangen.

Aus allen diesen Versuchen ergibt sich, daß von den beiden Äquivalenten Kali, welche, wenn man die Chromsäure als zweibasisch betrachtet, in dem neutralen Chromat, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{KO}$, enthalten sind, das eine unter dem Einflusse anderer Säuren sich abzuscheiden strebt; dies erfolgt bei Einwirkung starker Säuren vollständig, bei Einwirkung schwacher nur teilweise. Die leichte Trennung ist aber nicht das Resultat einer zu geringen Bildungswärme, etwa wie bei den schwachen Säuren, sondern sie ist vielmehr darin begründet, daß das Dichromat (auf den festen Zustand bezogen) im Verhältnisse zum Monochromat eine beträchtlich höhere Bildungswärme besitzt. (C. r. 96. 399—405. [12.*] Febr.)

V. Alexejeff, Über die *thermischen Verhältnisse der Lösungen von fester und flüssiger Salicylsäure in Wasser*. Des Vf.s Versuche zeigten, daß letztere Lösung mehr Wärme enthält; die gefundene Differenz übertrifft bedeutend die Versuchsfehler. Auf Grund dieser Thatsache wie auch dessen, was früher schon über Lösungen bekannt war, entwickelt Vf. eine Hypothese über die Konstitution von Lösungen, wonach diese als Resultat der Einwirkung molekularer Kräfte aufzufassen wären, analog dem, was man früher als Molekularanlagerungen bezeichnete. (Zurn. rusk. chim. obsc. 14. 355. Dezemb. [4. Nov.*] 1882.)

4. Organische Chemie.

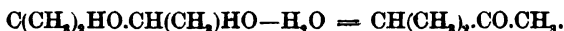
V. Markownikoff und V. Ogloblin, *Chlorierung der Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Petroleum*s. Vff. erhielten bei der Chlorierung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} aus kaukasischem Petroleum die Chloride $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{Cl}$. Gleichzeitig entstehen einige Isomeren. Manche davon zerfallen leicht, wobei Kohlenwasserstoffe, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, entstehen. Die Fähigkeit, bei der Doppelzersetzung essigsaure Äther zu liefern, erinnert an die Chloride gesättigter Kohlenwasserstoffe. Die Anwesenheit aromatischer Kohlenwasserstoffe in den Rohdestillaten des Petroleum wurde neuerdings in mehreren Fraktionen sicher gestellt. Gefunden wurden beispielsweise Diäthyltoluol und Pseudokumol. (Zurn. rusk. chim. obsc. 14. 354. Dez. [4. Nov.*] 1882.)

G. Gustavson, Über die *Bedingungen der Umwandlung von primärem Propyl in sekundäres*. Primäres Propylbromür wird in sekundäres nicht bloß beim Kochen mit Bromaluminium verwandelt, wie KEKULÉ und SCHRÖTTER zeigten, sondern schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Umwandlung erfolgt nicht bei der synthetischen Darstellung der Kohlenwasserstoffe nach FRIEDEL-CRAFFT'S Methode. (Zurn. rusk. chim. obsc. 14. 355. Dez. [4. Nov.*] 1882.)

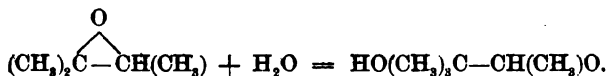
A. Eltekoff, Über die *Oxyde der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ und ihr Verhalten zu Wasser*. Von den drei isomeren Reihen der Oxyde obiger Formel sind bisher nur die Aldehyde und Ketone eingehend untersucht, während von der dritten Reihe nur die Anfangsglieder: das Äthylenoxyd und die Propylenoxyde näher bekannt sind. BAUER's Amylenoxyd (60. 490), WURTZ's Hexylenoxyd (Ann. Chem. Pharm. 133. 217), das Pseudoheptylenoxyd von WURTZ (64. 834) und von JEKYLL (71. 18), CLERMONT's Oktylenoxyd (70. 354 und 737), BAUER's Diamylenoxyd (63. 241) und einige andere Verbindungen dieser Art scheinen nicht die Eigenschaften zu besitzen, die für solche Verbindungen zu erwarten wären. Vf. machte sich an die Sicherstellung der wahren Natur solcher Körper.

Das Amylen-(Trimethyläthylen-)oxyd. Die Bereitung geschah ganz nach BAUER's Angabe aus Amylenglykol durch Erwärmen mit wässriger HCl auf 100° und nachheriges Zersetzen mit KOH -Lauge. Als Ausgangsmaterial diente dabei geradezu Amylen Siedep. $37-38^\circ$. Nach mehrstündigem Erhitzen des daraus bereiteten Glykols mit HCl wurde eine ziemlich bedeutende Flüssigkeitsschicht an der Oberfläche schwimmend beobachtet. Das Produkt der Zersetzung mit Lauge besaß ketonartigen Geruch; die Hauptfraktion siedete bei $94-95^\circ$. Die Dampfdichte entsprach der Formel $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$. In Wasser war das Produkt unlöslich, verband sich auch damit weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei anhaltendem Erhitzen auf 100° . Alle diese Eigenschaften stimmen mit BAUER's Angaben überein.

Das Auftreten jener leichteren Schicht bei der Reaktion des Glykols mit HCl, sowie die Leichtigkeit, mit welcher Amylenglykol unter Verlust eines Moleküls H₂O in Methylisopropylketon übergeht, ließen Zweifel über die Natur des Endproduktes auftauchen, umso mehr, als der Siedepunkt des genannten Ketons jenem des Produktes gleicht. Beim Schütteln mit konzentrierter Natriumsulfatlösung bildete es denn auch, entgegen BAUER's Beobachtung, eine krystallinische Masse; das daraus wieder abgeschiedene Produkt gab oxydiert nur Essigsäure. Nach alledem ist BAUER's vermeintliches Amylenoxyd Methylisopropylketon. Es erscheint dies leicht erklärlich, sofern man annimmt, daß bei der Behandlung des Glykols mit HCl nicht das Chlorhydrin gebildet wurde, sondern Zerfall unter H₂O-Abspaltung erfolgte:



Dasselbe Amylenoxyd will mit genau denselben Eigenschaften auch CARIUS durch Zersetzen des mittels ClHO aus Amylen dargestellten Amylenglykolchlorhydrins mit Atzlauge erhalten haben. Verf. wiederholte (mit sehr guter Ausbeute: 45 g Amylen gaben etwas über 40 g reines Produkt) auch diesen Versuch. Das Produkt hatte einen Siedepunkt von 75–76°, ätherartigen Geruch und lieferte mit Disulfit keinerlei krystallinische Verbindungen. Die Dampfdichte entsprach der Formel C₅H₁₀O, das spez. Gewicht war bei 0° = 0,8293. Der Charakter dieses Produktes als des wirklichen Amylenoxydes bekundete sich in der besonderen Fähigkeit, direkte Verbindungen einzugehen. Mit H₂O geschüttelt lieferte es schon bei gewöhnlicher Temperatur Amylenglykol (Siedepunkt 176 bis 177°):



Ebenso leicht verbindet sich das Amylenoxyd mit Säuren, Ammoniak etc., über welche Verbindungen später berichtet wird.

Isopropyläthylenoxyd. Die Darstellung geschah aus Isopropyläthylen (Siedep. 21 bis 22°) in ganz analoger Weise wie die des Trimethyläthylenoxydes. Das Produkt hatte den Siedep. von 82°, verband sich nicht mit Disulfit und zeigte bedeutend geringeres Additionsvermögen. Die Umwandlung in Glykol (Siedep. 199–200°) erfolgte erst nach andauerndem Erhitzen mit H₂O.

Symmetrisches Methyläthyläthylenoxyd. Darstellung wie oben. Siedep. gegen 80°. Die übrigen physikalischen Eigenschaften gleich wie bei den beiden vorigen Isomeren. Das Verhalten gegen H₂O wie bei Isopropyläthylenoxyd.

Aus den chemischen Eigenschaften der drei beschriebenen isomeren Oxyde folgert Vf., es seien unter solchen Verbindungen, gerade wie dies auch bei den Kohlenwasserstoffen C₅H₁₂, der Fall, diejenigen mit einem *tertiären* C am meisten verbindungsfähig. Das gleiche Verhalten sei auch am *Isobutyl-* und *symmetrischen Butylenoxyd* zu beobachten. Ersteres, aus Isobutylenglykolchlorhydrin mit KOH-Lauge erzeugt, hat einen Siedep. von 51–52° spez. Gew. bei 0° = 0,8311 und verbindet sich unter starker Erwärmung mit H₂O zu Glykol; letzteres siedet bei 56–57° hat ein spez. Gew. von 0,8344 und reagiert sehr langsam mit Wasser; Erwärmen beschleunigt die Einwirkung, das Produkt ist *symmetrisches Butylenglykol*.

Methylnormalpropyläthylenoxyd. Vf. stellte in der von HECHT angegebenen Weise Mannithexylen dar, verwandelte dieses mittels HClO in das Glykolchlorhydrin und zersetzte letzteres mittels KOH-Lauge. Das so gewonnene Hexylenoxyd:

$(CH_3)CH \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown CH(C_2H_5) \diagup \end{array}$, ist eine farblose Flüssigkeit von ätherartigem Geruche, Siedepunkt 109–110°. Wie zu erwarten war, geht es bei gewöhnlicher Temperatur mit H₂O keine Verbindung ein, wohl aber nach andauerndem Erhitzen auf 100–110°. Das Produkt HO(CH₂)₅CH–CH(C₂H₅)OH siedete bei 206–207°.

Tetramethyläthylenoxyd. Aus Trimethyläthylen (Siedep. 37–38°) mit Jodmethyl und Bleioxyd wurde Tetramethyläthylen dargestellt. (Bei dieser Reaktion entstand gleichzeitig infolge eines Gehaltes des Amylens an *assymmetrischem Methyläthyläthylen* ein Heptylen, und zwar BUTLEROW's Methyltertiärbutyläthylen, CH₃C $\begin{array}{c} (C_2H_5) \\ | \\ CH_3 \end{array}$, das bei der geringen Siedepunktdifferenz beider Verbindungen: 73 und 78–80° sich durch fraktionierte Destillation nicht trennen liefs). Dieses Heptylen haltige Hexylen wurde mit rauchender HCl behandelt, aus dem Reaktionsprodukte durch Destillation einerseits festes Chlorür des Pentamethyläthols (Schmelzp. 123°, Siedep. 130°), andererseits flüssiges Hexylchlorid (Siedep. 110–114°) abgeschieden. Letzteres gab beim Verseifen mit alkoholischer KOH-

Lauge reines Tetramethyläthylen. Dieses wurde in ätherischer Lösung mit HClO behandelt und das erhaltene Chlorhydrin (Pinakonchlorhydrin, $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, Schmelzp. gegen 55°) in gewohnter Weise mittels Lauge auf das Oxyd verarbeitet; dabei wurden jedoch als Destillat nicht wie in den früheren Fällen zwei Flüssigkeitsschichten erhalten, sondern eine krystallinische Masse, die sich als Pinakonhydrat erwies, ein Beweis der besonderen Verbindungsfähigkeit des Tetramethyläthylenoxydes. Bei einem zweiten Versuche wurde daher statt wässriger Lauge festes KOH mit nur ganz wenig H_2O genommen. Das so erhaltene Oxyd stellt eine farblose Flüssigkeit von ätherischem Geruche dar vom Siedepunkte $95-96^\circ$. Es geht mit Disulfit keine krystallinische Verbindung ein. Seine besondere Verbindungsfähigkeit mit H_2O hängt mit dem Umstande zusammen, daß dasselbe zwei tertiäre Kohlenstoffe enthält. Das Pinakonhydrat krystallisiert aus heissem Wasser in charakteristisch vierseitigen Täfelchen und schmilzt bei 46° . (Zurn. rusk. chim. obsc. 14. 355-96. Dez. [10. Okt.] 1882. Charkow.)

U. K. Dutt, *Alphaacyannaphthalinsulfonsäure*. Diese Säure wurde durch Erhitzen von Naphtalin in Schwefelkohlenstofflösung mit Sulfurylhydrochlorid dargestellt. Sie wurde dann in das Kaliumsalz umgewandelt, welches man mit der gleichen Menge Ferrocyankalium destillierte. Das Produkt wurde aus Petroleumäther umkrystallisiert und bildete dann gelbe nadelförmige, bei 36° schmelzende Krystalle. Dieses α -Cyannaphthalin wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit Sulfurylhydrochlorid behandelt, wodurch man farblose Krystallblätter der α -Cyansulfonsäure erhielt. Das Bariumsalz wurde dargestellt und analysiert. (Chem. N. 47. 70. 9. [1.] Febr. London, Chem. Soc.)

E. Schulze, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Produkte, welche bei der Zersetzung der Eiweißstoffe durch Säuren und Alkalien entstehen*. Die Amidosäuren, welche bei der Zersetzung der Eiweißstoffe durch Säuren oder durch Alkalien entstehen, sind schon von verschiedenen Forschern untersucht worden. Von den bezüglichen Arbeiten müssen wohl diejenigen von HLASWETZ und HABERMANN und von SCHÜTZENBERGER als die eingehendsten bezeichnet werden. Die ersteren zersetzten die Eiweißsubstanzen durch Erhitzen mit Salzsäure und Zinnchlorür; aus dem dabei erhaltenen Amidosäurengemenge vermochten sie Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure und Glutaminsäure zu isolieren, und sie glauben, annehmen zu dürfen, daß nur diese vier Amidosäuren bei jener Zersetzung entstehen. SCHÜTZENBERGER zerlegte die Eiweißstoffe durch Erhitzen mit Barytwasser in einem luftdicht verschlossenen Gefäß; dabei erhält man nach seinen Untersuchungen außer Asparaginsäure, Glutaminsäure, Tyrosin und Leucin auch noch Homologe des letzteren (Amidobuttersäure, Amidovaleriansäure u. s. w.), sowie Amidosäuren, welche sich von den Leucinen in der Zusammensetzung dadurch unterscheiden, daß sie wasserstoffärmer sind. SCHÜTZENBERGER hat diese letzteren Substanzen als Leucine bezeichnet und glaubt annehmen zu können, daß sie Amidosäuren der Acrylsäurereihe sind.

Es läßt sich nun aber zeigen, daß eine ganz vollständige Zergliederung des beim Eiweißzerfall entstehenden Amidosäurengemenges noch nicht gelungen ist; ehe Vf. jedoch die bezüglichen Thatsachen mitteilt, will er erst die Gründe erwähnen, durch welche er veranlaßt wurde, diesem Gegenstande näher zu treten.

Seit einer Reihe von Jahren hat er sich in Verbindung mit einigen Mitarbeitern mit dem Studium der im Pflanzenorganismus auftretenden stickstoffhaltigen Stoffwechselprodukte beschäftigt. In Keimpflanzen fanden sie neben Asparagin, Leucin, Tyrosin u. s. w. eine Amidosäure vor, welche nach ihren Eigenschaften kaum etwas anderes sein kann, als eine Phenylamidopropionsäure. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$; sie liefert bei der Oxydation mit Leichtigkeit Benzoesäure und zeigt große Ähnlichkeit mit der vor kurzem von ERLÉNMEYER und LIPP (Ber. Chem. Ges. 15. 1006) synthetisch dargestellten Phenyl- α -Amidopropionsäure, mit der sie auch nach einer brieflichen Mitteilung ERLÉNMEYER's wahrscheinlich identisch ist. Da nun diese Substanz in den Keimpflanzen höchst wahrscheinlich durch Zerfall von Eiweißstoffen entsteht, so schien es wünschenswert, zu untersuchen, ob sie nicht auch unter den Amidosäuren aufgefunden werden kann, welche bei der Zersetzung der Eiweißstoffe durch Säuren oder Alkalien sich bilden, umsomehr, als auch einige andere, später noch zu erwähnende Thatsachen zu der Vermutung hindrängen, daß unter jenen Amidosäuren neben Tyrosin auch Monosubstitutionsprodukte des Benzols sich finden.

Die Versuche, durch welche dies entschieden werden sollte, hat Vf. in Verbindung mit J. BARBIERI ausgeführt. Aus naheliegenden Gründen benutzten sie als Material für dieselben vegetabilische Eiweißstoffe, vorzugsweise die von RITTHAUSEN mit dem Namen Conglutin belegte Eiweißsubstanz der Lupinen. Eine Quantität davon wurde durch mehrstäges Erhitzen mit Salzsäure und Zinnchlorür zersetzt. Aus dem dabei erhaltenen Amidosäurengemenge vermochten sie in der von HLASWETZ und HABERMANN angegebenen Weise Tyrosin, Leucin, Asparaginsäure und Glutaminsäure zu isolieren. Ohne auf die Details einzugehen, erwähnt Vf. nur, daß aus der vom Zinn und von der Salz-

-säure befreiten Zersetzungsflüssigkeit zuerst das Tyrosin auskristallisierte; die dann folgenden Krystallisationen bestehen vorzugsweise aus Leucin. Asparaginsäure läßt sich als Bleisalz ausfällen; die Glutaminsäure gewinnt man am besten, indem man sie vor Entfernung der Salzsäure als salzsaure Verbindung auskristallisieren läßt.

Dafs aber nicht jene vier Amidosäuren allein es sind, welche das Amidosäurengemenge zusammensetzen, zeigte eine Beobachtung, deren Resultat überraschte, da es auffallen mufs, dafs das gleiche nicht schon früher gefunden wurde. Wenn man Proben derjenigen Krystallisationen, welche nach der bisherigen Annahme fast ausschliesslich aus Leucin bestehen sollten, der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure unterwirft, so tritt der Geruch nach Bittermandelöl auf, und aus der Zersetzungsflüssigkeit krystallisiert beim Erkalten eine Substanz aus, welche nach Aussehen, Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften nichts anderes sein kann, als Benzoesäure. Dem Leucin ist also eine Substanz beigemengt, welche bei der Oxydation Benzoesäure liefert. In verhältnismäfsig grösster Menge schien sich dieselbe in denjenigen Ausscheidungen vorzufinden, welche die von der ersten Leucinkrystallisation abfiltrierte Mutterlauge beim weiteren Eindampfen lieferte.

Es trat an Vf. die Aufgabe heran, diese Benzoesäure liefernde Substanz (von der von vornherein angenommen werden mufste, dafs sie eine Amidosäure ist) zu isolieren. Diese Aufgabe hat der Vf. freilich bis jetzt nicht vollständig zu lösen vermocht.

Es war von vornherein kaum zu erwarten, dafs es möglich sein würde, jene Substanz von dem in weit gröfserer Menge vorhandenen Leucin durch fraktionierte Krystallisation zu trennen. Gröfsere Aussicht auf Erfolg schien der Weg der fraktionierten Fällung zu bieten, falls es gelang, ein dazu geeignetes Fällungsmittel aufzufinden. Vf. hatte beobachtet, dafs die aus Lupinenkeimlingen erhaltene Phenylamidopropionsäure ein durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnetes Kupfersalz liefert; dasselbe scheidet sich sofort aus, wenn man in eine heifse wässrige Lösung der Amidosäure Kupferoxydhydrat einträgt oder diese Lösung mit Kupferacetat versetzt. Allerdings verhält sich ein reines Leucin ganz ähnlich, aber es ist schon länger bekannt, dafs aus einer unreinen (auch andere Amidosäuren enthaltenden) Leucinlösung die Ausscheidung der Kupferverbindung weit langsamer erfolgt; Vf. hoffte also auf diesem Wege eine wenn nicht vollständige, so doch partielle Trennung bewerkstelligen zu können. Es wurden daher diejenigen Krystallisationen, welche verhältnismäfsig am reichsten an der Benzoesäure liefernden Substanz zu sein scheinen, in heifsem Wasser gelöst und in die Lösung eine zur Sättigung nicht ganz ausreichende Quantität von Kupferoxydhydrat eingetragen. Die sich ausscheidende Kupferverbindung wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelkupfer ablaufende Lösung wieder mit Kupferoxydhydrat erhitzt, die dabei erhaltene Kupferverbindung ebenso wie vorhin behandelt. Die nun resultierende Amidosäurenlösung wurde einer fraktionierten Ausfällung mit essigsaurem Kupfer unterworfen, die aus den so erhaltenen Kupferverbindungen abgeschiedenen Amidosäuren zur Krystallisation gebracht und sodann der Elementaranalyse unterworfen. Es wurde erhalten: a) 60,15 und b) 62,92 C; a) 8,03 und b) 7,63 H. Substanz a nähert sich im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt schon der Phenylamidopropionsäure, $C_9H_{11}NO_3$, welche 65,45 p. c. C und 6,67 p. c. H enthält, weicht dagegen sehr weit ab vom Leucin und dessen Homologen, da diese Körper auf den gleichen Kohlenstoffgehalt weit mehr Wasserstoff enthalten. Ziemlich genau stimmt die Zusammensetzung von Substanz a mit derjenigen eines Gemenges von 75 Teilen Phenylamidopropionsäure und 25 Teilen Leucin überein (ein solches enthält 62,83 p. c. C und 7,48 p. c. H).

Auch im Verhalten zeigte diese Substanz grofse Ähnlichkeit mit der aus Lupinenkeimlingen erhaltenen Phenylamidopropionsäure. Die letztere sublimiert bei sehr vorsichtigem Erhitzen in einem Glasröhrchen zum Teil unzersetzt; erhitzt man rascher, so zerfällt sie in einen flüchtigen Körper, der sich im oberen Teil des Röhrchens in öligen, beim Erkalten krystallinisch werdenden Tropfen absetzt und in gelben geschmolzenen, beim Erkalten gleichfalls krystallinisch erstarrenden Rückstand. Ein ähnliches Verhalten liefs sich bei jener Substanz beobachten. Ob es möglich ist, durch öftere Wiederholung der fraktionierten Ausfällung mittels Kupferacetat oder mittels anderer Fällungsmittel reine Substanzen zu erhalten, sollen — nach Beschaffung neuen Materials — weitere Versuche lehren.

SCH. und B. haben das Conglutin nicht nur mit Salzsäure und Zinnchlorür, sondern auch nach der Methode SCHÜTZENBERGER's durch Erhitzen mit Barytwasser in einem luftdicht geschlossenen Metallgefäfs zersetzt und die dabei erhaltenen Amidosäuren untersucht. Aus der von Baryt befreiten Zersetzungsflüssigkeit krystallisierte wieder zuerst das Tyrosin aus; dann erfolgten Krystallisationen, von denen man auf Grund der von SCHÜTZENBERGER gemachten Angaben vermuten mufste, dafs sie Gemenge von Leucin mit anderen Gliedern der Leucinreihe und mit Leuceinen seien. Als sie aber Proben

dieser Krystallisationen der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure unterworfen, trat wieder der Geruch nach Bittermandelöl auf, und aus der Zersetzungsflüssigkeit liefs sich wieder Benzoesäure gewinnen. Auch in diesem Falle war demnach im Amidosäurengemenge ein Benzoesäure liefernder Körper enthalten.

Das gleiche Resultat erhielten SCH. und B. auch, als sie die aus Kürbissamen gewonnene Eiweifssubstanz mit Salzsäure und Zinnchlorür zersetzten. Dem dabei erhaltenen Leucin war eine Substanz beigemengt, welche bei der Oxydation Benzoesäure gab. Die Elementaranalyse einer an dieser Substanz dem Anschein nach verhältnismäfsig reichen Krystallisation ergab folgende Zahlen: 58,4 p. c. C und 8,3 p. c. H, also auch hier wieder mehr Kohlenstoff, weniger Wasserstoff, als der Zusammensetzung des Leucins entspricht. Die fragliche Substanz könnte ein Gemenge von 60—70 Teilen Leucin und 30—40 Teilen Phenylamidopropionsäure gewesen sein (von Tyrosin war dieselbe frei).

Aus den mitgetheilten Thatsachen kann wohl mit Sicherheit geschlossen werden, dafs das Tyrosin nicht die einzige aromatische Amidosäure ist, welche bei der Eiweifszerersetzung entsteht, sondern dafs daneben auch eine zu den Monosubstitutionsprodukten des Benzols gehörende Amidosäure sich bildet, welche wahrscheinlich Phenylamidopropionsäure ist; doch ist natürlich die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs auch Homologe der letzteren sich vorfinden. Es sind nun auch, wie schon früher erwähnt worden ist, schon länger Thatsachen bekannt gewesen, welche zu den gleichen Annahmen hinführen. Zunächst ist zu erwähnen, dafs nach den Untersuchungen von GUCKELBERGER bei der Oxydation der Eiweifsstoffe u. a. Bittermandelöl und Benzoesäure erhalten werden. Sodann haben E. und H. SALKOWSKI (Ber. Chem. Ges. 12. 107 und 648) gefunden, dafs bei der Fäulnis von Eiweifssubstanzen Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure (Alphatolylsäure und Hydrozimmtsäure) sich bilden; die Vermutung, dafs diese Körper aus Phenylamidocessigsäure und Homologen derselben hervorgehen — dafs demnach Körper der letzteren Art in dem bei der Eiweifszerersetzung entstehenden Amidosäurengemenge sich vorfinden, ist früher schon von F. TIEMANN (Ber. Chem. Ges. 13. 385) ausgesprochen worden.

Es bleibt noch die Frage zu erörtern, wie die Differenzen zu erklären sind, welche zwischen den mitgetheilten Beobachtungen und den Ergebnissen der früheren Untersuchungen über die Produkte der Eiweifszerersetzung dem Anschein nach bestehen.

Was zunächst die Arbeiten von HLASIWETZ und HABERMANN betrifft, so ist es vielleicht möglich, dafs die Benzoesäure liefernde Amidosäure bei der Zersetzung der tierischen Eiweifssubstanzen (welche die genannten Forscher hauptsächlich als Material verwendeten) in noch geringerer Menge entsteht, als aus vegetabilischen Eiweifssubstanzen; es ist ferner möglich, dafs sie beim Umkrystallisieren des Rohleucins in die Mutterlaugen übergang und sich so der Beobachtung entzog.

Was die Arbeiten SCHÜTZENBERGER's betrifft, so finden sich in denselben einige Angaben, welche es wahrscheinlich machen, dafs in dem von ihm untersuchten Amidosäurengemenge Phenylamidopropionsäure sich vorfand. Unter den Produkten, welche bei der Zersetzung des Albumins durch Barytwasser erhalten wurden, fand SCHÜTZENBERGER nämlich in geringer Menge einen Körper vor, welchem er den Namen Tyroleucin und die Formel $C_{14}H_{22}N_2O_4$ beilegte. Dieser Körper giebt dem Anschein nach die gleichen Zersetzungsprodukte, wie die aus Lupinenkeimlingen von uns erhaltene Phenylamidopropionsäure (m. vgl. unsere Mitteilung in den Ber. Chem. Ges. 14. 1785); doch entsteht neben denselben noch Amidovaleriansäure. SCHÜTZENBERGER hat nun die Vermutung ausgesprochen, dafs sein Tyroleucin eine lockere Verbindung von Amidovaleriansäure mit einem nach der Formel $C_6H_{11}NO$, zusammengesetzten Körper sei. Dafs diese Vermutung richtig, und dafs jener Körper $C_6H_{11}NO$, mit unserer Phenylamidopropionsäure identisch ist, darf wohl als wahrscheinlich bezeichnet werden.

Im Hinblick auf SCHÜTZENBERGER's Angaben kann Vf. aber nicht unterlassen, noch eine andere Vermutung auszusprechen. Unter den bei der Eiweifszerersetzung entstehenden Produkten führt der genannte Forscher, wie früher erwähnt wurde, Substanzen auf, welchen er den Namen Leuceine und die allgemeine Formel $C_xH_{2x-1}NO$, beilegt; er erklärt dieselben auf Grund ihrer Elementarzusammensetzung für Amidosäuren der Acrylsäurereihe. Man kann nun die Frage aufwerfen, ob dieselben mit Sicherheit für einfache Substanzen angesehen werden können. SCHÜTZENBERGER hat, so weit sich dies aus seinen Abhandlungen ersehen läfst, die verschiedenen Bestandteile des fraglichen Amidosäurengemenges nur durch fraktionierte Krystallisation zu trennen gesucht. Ob dieses Verfahren, welches in vielen ähnlichen Fällen keine brauchbaren Resultate liefert, in diesem Falle mit Sicherheit zum Ziele führt, kann bezweifelt werden (SCHÜTZENBERGER hat selbst angegeben, dafs die Amidosäuren die Neigung haben, in äquivalenten Verhältnissen zusammen zu krystallisieren). Falls aber die s. g. Leuceine keine einfachen Körper sind; dann liegt die Möglichkeit vor, dafs sie aus Gemengen von Amidosäuren der Fettreihe mit Phenylamidopropionsäure bestehen. Es würden z. B. drei Moleküle

Amidovaleriansäure und ein Molekül Phenylamidopropionsäure ein Gemenge geben, welches die Elementarzusammensetzung eines SCHÜTZENBERGER'schen Leuceins besitzt, $3C_6H_{11}NO_2 + C_6H_{11}NO_2 = 4C_6H_{11}NO_2$.

Das sind freilich nur Vermutungen, welche noch der experimentellen Prüfung bedürfen. Falls sie richtig sind, so würde sich ergeben, daß das bei der Eiweißzersetzung entstehende Amidosäurengemenge nur aus folgenden Bestandteilen zusammengesetzt ist: 1) Amidosäuren der Asparaginsäurereihe, 2) Amidosäuren der Leucinreihe, 3) Tyrosin, 4) Phenylamidopropionsäure (eventuell Homologe derselben). (Tagebl. des Naturf. Ver. zu Salzburg 168—172, vom Vf. mitgeteilt.)

Laurent Naudin, Über das *Angelikaöl*. Die Arbeiten von R. MÜLLER (82. 122) und BEILSTEIN und WIEGAND (82. 726) haben den Vf. zu einer Fortsetzung seiner früheren Versuche (82. 183) veranlaßt. Er studierte namentlich die Einwirkung der Wärme auf das rechtsdrehende Terebangelen, welches bei einer Dicke von 200 mm $[\alpha]_D = +25^{\circ}16'$ ist. In einer geschlossenen Röhre auf 100° erhitzt, wird es dickflüssig, und sein Rotationsvermögen sinkt auf $+9^{\circ}44'$. Durch Erhitzen bis zum Siedepunkte 175° wird es polymerisiert. Es wurden die Fraktionierungen deshalb im Vakuum vorgenommen, wodurch es gelang, aus dem rohen Öle einen einheitlichen Kohlenwasserstoff, $C_{16}H_{16}$, isomer mit dem Terebenten, zu isolieren. Der Rückstand, welcher etwa 30 p. c. des angewendeten Öles betrug, siedete zwischen 175 und 330° und besaß für jede beliebige Fraktion die gleiche prozentische Zusammensetzung (88,20C und 11,88H). Hieraus schließt der Vf., daß BEILSTEIN und WIEGAND nicht reine Verbindungen, sondern Gemenge des Terebangelens und seinen verschiedenen Polymeren unter den Händen gehabt haben. (Bull. Par. 39. 114—16. 5. Febr.)

Die neueren Arbeiten über die elektromotorische Arbeitsfähigkeit chemischer Prozesse,

dargestellt

von

Dr. FR. NIEMÖLLER.

(Schluß.)

Wir ziehen zunächst aus der neuen Formel $q_1x_1 - q_2x_2$ einige Folgerungen.

I. Die Thatsache, daß bei einigen Kombinationen (Daniell) die THOMSON'sche Berechnungsweise richtige Resultate liefert, steht mit der neuen Theorie nicht im Widerspruche. Es ist dann zufällig $q_1 - q_2 = q_1x_1 - q_2x_2$. Ist z. B. $q_1 = 200$, $q_2 = 100$, $x_1 = 0,75$, $x_2 = 0,50$, so ist $q_1 - q_2 = q_1x_1 - q_2x_2 = 100$.

II. Nach der neuen Theorie kann sogar die Polarität einer Kette eine andere sein, als die THOMSON'sche Theorie ergibt, wenn nämlich $q_1 - q_2$ positiv, und $q_1x_1 - q_2x_2$ negativ ist. Ein Beispiel liefert die Kette $Cd/CdSO_4/FeSO_4/Fe$. Es ist:

$$(Cd, O, SO_3) = 179, (Fe, O, SO_3) = 186,4.$$

Hier müßte nach THOMSON Eisen negativer Pol sein, da $186,4 > 179$, aber nach den Beobachtungen ist Eisen positiver Pol, die beobachtete elektromotorische Kraft liegt zwischen 8 und 12.

III. Unabhängig von jeder Hypothese hat HELMHOLTZ den Satz aufgestellt (82. 701):

„Ein reversibles Element absorbiert beim Stromdurchgange Wärme, wenn die elektromotorische Kraft mit der Temperatur wächst, im umgekehrten Falle giebt es Wärme ab. Steigt die elektromotorische Kraft um π Prozent, wenn die absolute Temperatur t des Elementes um 1° erhöht wird, und ist W die ganze, für Stromarbeit verbrauchte Wärme, so ist die absorbierte Wärme $\gamma = \frac{Wt\pi}{100}$ “.

Dieser Satz folgt auch aus der BRAUN'schen Theorie. An der negativen Elektrode wird beim Durchgange der Strommenge 1 die Wärme $\frac{q_1 t}{T_1}$ frei, an der positiven wird $\frac{q_2 t}{T_2}$ absorbiert, so daß $\gamma = t \left(\frac{q_2}{T_2} - \frac{q_1}{T_1} \right)$ die absorbierte Wärme ist. E oder W ist aber gleich:

$$q_1 \left(1 - \frac{t}{T_1} \right) - q_2 \left(1 - \frac{t}{T_2} \right) = q_1 - q_2 + t \left(\frac{q_2}{T_2} - \frac{q_1}{T_1} \right).$$

Da q_1 und q_2 nur sehr wenig von der Temperatur abhängen, so ist, wenn die Temperatur t um 1° wächst, die Zunahme e der elektromotorischen Kraft $= \frac{q_2}{T_2} - \frac{q_1}{T_1}$.

Daher $\gamma = te = \frac{tE\pi}{100}$, wenn $e:E = \pi:100$.

IV. Es sind Kombinationen möglich, deren elektromotorische Kraft größer ist, als die THOMSON'sche Theorie angiebt. Die in Frage kommenden Wärmetönungen seien $q_1 = 200$, $q_2 = 100$, $x_1 = \frac{3}{4}$, $x_2 = \frac{1}{4}$, so ist die elektromotorische Kraft $= 200 \cdot \frac{3}{4} - 100 \cdot \frac{1}{4} = 100 \cdot \frac{5}{4} = 125$, während die chemische Wärme nur $= 200 - 100$ ist. In diesem Elemente werden an der negativen Elektrode $200 (1 - \frac{3}{4}) = 50$ cal frei, an der positiven werden $100 (1 - \frac{1}{4}) = 75$ gebunden, das Element absorbiert also Wärme. Ein solches Element kann gleichzeitig Arbeit liefern und Kälte. Die Vorgänge in der Kette sind also vergleichbar den endothermischen Reaktionen, welche unter Wärmeschwund von selber verlaufen. BRAUN hat mehrere solcher Ketten kennen gelehrt, z. B. die auch von HELMHOLTZ angegebene Kombination $Zn/ZnCl_2/Hg_2Cl_2/Hg$ (82. 704). Die elektromotorische Kraft ist beobachtet von HELMHOLTZ $= 94$, sie berechnet sich aus $q_1 - q_2 = 226 - 165 = 61$ ($\frac{1}{2}$ cal), die elektromotorische Kraft übertrifft also die Differenz der Wärmetönungen bedeutend.

V. Da der Nutzeffekt von der Dissociationstemperatur und diese von der Natur der umgebenden Flüssigkeit, sowie des Elektrodenmetalles abhängt, so streiten nicht gegen die BRAUN'sche Theorie die von TOMMASI gemachten Beobachtungen, über welche früher (82. 577) berichtet wurde. Ersetzt man im BUNSEN'schen Elemente die Salpetersäure durch Chromsäure, so verändert sich die elektromotorische Kraft, je nachdem die positive Elektrode aus Kohle, Platinschwamm oder Platin besteht. Für Kohle oder Platinschwamm ist die elektromotorische Kraft über $1\frac{1}{2}$ mal so groß, als für Platin. Für die alte Theorie ist diese Erscheinung unerklärlich, da die chemischen Reaktionen dieselben bleiben, nach der neuen Theorie muß man annehmen, daß in Gegenwart von Kohle oder Platinschwamm die Dissociation schon bei niedriger Temperatur stattfindet, wie auch chloresäures Kali in Gegenwart von Braunstein leichter zersetzt wird. Vielleicht liegt die Dissociationstemperatur unter gleichen Umständen um so höher, je schlechter die Elektrode galvanisch leitet.

Zum Zweck einer genauen Vergleichung der Theorie mit der Erfahrung hat BRAUN außer den schon angegebenen Ketten noch zahlreiche andere (nahe an 100) konstruiert und ihre elektromotorische Kraft untersucht. Die Messungen sind deshalb von großer Wichtigkeit, weil sie die Nutzeffekte zahlreicher chemischer Prozesse berechnen lassen. Die Kette $Zn/ZnBr_2, aq/Ag_2Br_2/Ag$ hat die elektromotorische Kraft 80. Bezeichnet man die Bildungswärme eines Moleküls $ZnBr_2$ in wässriger Lösung mit (Zn, Br_2, aq) , so hat man:

$$\begin{aligned} x(Zn, Br_2, aq) - y(Ag_2, Br_2) &= 80. \\ \text{Nach Tabelle I ist } y(Ag_2, Br_2) &= 85, \\ \text{also ist } x(Zn, Br_2, aq) &= 165; \\ \text{nun ist } (Zn, Br_2, aq) &= 182, \\ \text{also ist } x &= 165 : 182 = 0,91. \end{aligned}$$

Weiter giebt die Kette $Zn/ZnBr_2, aq/CuBr_2/Cu$ die elektromotorische Kraft 103. Da die Arbeitsfähigkeit von $ZnBr_2, aq$ oben gleich 165 gefunden wurde, so muß die von $CuBr_2 = x(Cu, Br_2) = 165 - 103 = 62$ sein. Da nun $(Cu, Br_2) = 81,6$, oder, wenn man annimmt, daß sich Brom in gasförmigem Zustand mit dem Cu verbindet, gleich 97 ist, so berechnet sich hieraus der Nutzeffekt $= 0,77$ oder $0,64$. Die Arbeitsfähigkeit von AgJ ist $= x(AgJ) = 60$, da nun die Kette $Zn/ZnJ_2, aq/AgJ/Ag$ die elektromotorische Kraft 58 ergab, so muß die Arbeitsfähigkeit von ZnJ_2 gleich 118 sein; da nun $(Zn, J_2, aq) = 121,1$ oder $= 142,7$ ist, wenn das Jod sich in gasförmigem Zustand mit Zn vereinigt, so ist der Nutzeffekt $= 0,97$ oder $0,83$. Auf diesem Wege hat BRAUN folgende Tabellen erhalten, die genau wie Tabelle I eingerichtet sind.

II. Chlormetalle.

	Wärmetönung q	Arbeitsfähigkeit qx	Nutzeffekt x
(Zn, Cl_2 , aq) . . .	225,6	195	0,86
(Cd, Cl_2 , aq) . . .	186,5	159,4	0,83
(Ag, Cl_2)	117,5	97	0,83
(Cu, Cl_2 , aq) . . .	125,4	99,2	0,79
(Fe, Cl_2 , aq) . . .	199,9	150,8	0,75
$\frac{1}{2}(Au, Cl_2, HCl aq)$.	42,4	24	0,57
(Hg_2 , Cl_2)	165,2	94	0,57
$\frac{1}{2}(Pt, Cl_2, HCl aq)$.	84,6	41,4	0,49

III. Brommetalle.

	Wärmetönung		Arbeitsfähigkeit	Nutzeffekt	
	Br. fl.	Br. gasf.		Br. fl.	Br. gasf.
(Zn, Br_2 , aq)	181,9	197,9	167	0,92	0,84
(Cd, Br_2 , aq)	148,8	164,8	138	0,91	0,84
(Ag, Br_2)	90,8	106,8	85	0,94	0,79
(Pb, Br_2)	128,9	144,9	118	0,91	0,79
(Cu, Br_2 , aq)	81,6	97,6	63	0,77	0,64
(Hg_2 , Br_2)	136,6	152,6	63	0,46	0,41

IV. Jodmetalle.

	Wärmetönung		Arbeitsfähigkeit	Nutzeffekt	
	J fest	J gasf.		J fest	J gasf.
(Zn, J_2 , aq)	121,1	142,7	118	0,97	0,83
(Cd, J_2 , aq)	87,9	109,5	{ 92,5	1,05	0,84
				1,08	0,86
(Ag, J_2)	55,2	76,8	60	1,09	0,78
(Hg_2 , J_2)	96,9	118,5	48	0,50	0,41

Aus diesen Tabellen kann man durch einfache Subtraktion die elektromotorische Kraft von Kombinationen erhalten, welche dasselbe Halogen enthalten. Z. B. ist die elektromotorische Kraft von $Zn \left| \begin{smallmatrix} ZnJ_2 \\ aq \end{smallmatrix} \right| \begin{smallmatrix} CdJ_2 \\ aq \end{smallmatrix} | Cd$ gleich $118 - 95$ bis $118 - 92,5$, also gleich 23 bis 25,5, beobachtet wurde 23,5 bis 23,8.

Die Beobachtungen stehen untereinander in so guter Übereinstimmung, daß man in erster Annäherung den Nutzeffekt als einen nur durch den chemischen Prozeß bedingten konstanten Bruch ansehen darf.

Die Arbeitsfähigkeiten der Sulfate und Nitrates in wässriger Lösung lassen

sich nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen nur in Grenzen einschließen. Die Kraft des Elementes $Cu/CuSO_4/AgSO_4/Ag$ wurde beobachtet = 33,6, also muß die Gleichung $xq_1 - yq_2 = 33,6$ gelten. q_1 ist = $(Cu, O, SO_3) = 112$, $q_2 = 40,8$, also müssen die Nutzeffekte x und y die Gleichung erfüllen: $112x - 40,8y = 33,6$. Eine zweite Gleichung fehlt. x erhält offenbar seinen größten Wert, wenn $y = 1$ ist, und seinen kleinsten, wenn $y = 0$ gesetzt wird. Demnach muß x zwischen 0,66 und 0,30 liegen; zwischen diesen Grenzen liegt also der Nutzeffekt der chemischen Wärme, welche bei der Bildung von $CuSO_4$ frei wird, die Arbeitsfähigkeit zwischen den Grenzen 74,4 und 33,6. So wird folgende Tabelle der Arbeitsfähigkeiten verständlich sein.

V. Tabelle der Arbeitsfähigkeiten in $\frac{1}{2}$ cal.

Cl_2	Br_2	SO_4	N_2O_5	Ac_2	J_2
Zn 195	Zn 167	Zn 176—136	Zn 160—127	Wahrscheinlich sehr nahe den Nitraten	Zn 118
Cd 159	Cd 138	Cd 143—104	Cd 133—100		Cd 94
Fe 151	Pb 118	Fe 136—95	Pb 119—85		Ag_2 60
Cu 99	Ag_2 85	Cu 76—36	Cu 74—40		Hg_2 48
Ag_2 97	Cu 63				
Hg_2 94	Hg_2 63				
$\frac{1}{2}Pt$ 41					
$\frac{2}{3}Au$ 24					

Konstruiert man Ketten nach dem Typus der DANIELL'schen, so wird unter der Voraussetzung, daß die beiden Flüssigkeiten dasselbe Halogen enthalten, jedes Metall in obiger Reihe, wenn es einem folgenden gegenübergestellt wird, negativ. Die Vertikalreihen bilden also *Spannungsreihen*. Die Spannungsreihe ist also identisch mit der Reihe der Arbeitsfähigkeiten. Die Spannungsreihen der Metalle brauchen natürlich nicht für alle Säuren identisch zu sein, die Aufeinanderfolge der Metalle ist aber nahezu für die verschiedenen hier angegebenen Säuren die gleiche.

Wir haben schon oben eine Übereinstimmung zwischen einem Satz von HELMHOLTZ und einer Folgerung aus der Theorie BRAUN's konstatieren können. In der That ist die Arbeitsfähigkeit eines Elements identisch mit der freien Energie desselben. Wir definierten die Abnahme der freien Energie als die Arbeit, welche der Körper beim umkehrbaren Übergange aus einem Zustand A in den Zustand B leisten kann. Die in obigen Tabellen angegebenen Arbeitsfähigkeiten sind aber an umkehrbaren Übergängen gemessen.

Aus theoretischen Deduktionen folgert HELMHOLTZ den schon oben angegebenen Satz, daß in einem System von Körpern die physikalischen und chemischen Vorgänge so verlaufen, daß die freie Energie abnimmt, während BERTHELOT bekanntlich das Prinzip der maximalen Arbeit aufgestellt hat, wonach alle Prozesse so verlaufen sollen, daß die ganze Energie abnimmt, welche gemessen wird durch die Wärmetönungen.

Es liefern die Versuche BRAUN's schon einiges Material, um zwischen beiden Theorien zu entscheiden. Verlaufen die chemischen Prozesse unter Vermittelung eines elektrischen Stromes, so ist die HELMHOLTZ'sche Ansicht die allein richtige; war es doch der Zweck der zitierten Arbeiten von BRAUN und HELMHOLTZ, zu beweisen, daß für die elektromotorische Kraft nicht entscheidend seien die Wärmetönungen, sondern die freien Energien. Für die Metallverbindungen mit Chlor in wässriger Lösung ist die Reihenfolge der Wärmetönungen:

Zn	Fe	Cd	Hg_2	Cu	Ag_2	$\frac{1}{2}Pt$	$\frac{2}{3}Au$
225	200	192	165	125	117	85	42.

Diese Reihe weicht ab von der oben angegebenen Reihenfolge der freien Energien. Im Elemente $Cd|CdCl_2|FeCl_2|Fe$ ist nach obiger Tabelle Cd negativer Pol; nach Durchgang der Strommenge 1 hat die freie Energie am negativen Pole um 159 abgenommen, am positiven Pole um 151 zugenommen, also ist eine Abnahme der freien Energie um 8 ($\frac{1}{2}$ cal) eingetreten. Die ganze Energie hat entgegen dem BERTHELOT'schen Prinzip zu-

genommen, denn am positiven Pole ist die Wärme 200 gebunden, am negativen Pole die Wärme 192 frei geworden, also beträgt die *Zunahme* der ganzen Energie 8 ($\frac{1}{2}$, cal).

BRAUN stellt unter Vorbehalt den Satz auf, daß auch für die durch direkte chemische Aktion ohne Vermittelung des Stromes verlaufenden chemischen Prozesse der Satz gelte, daß von mehreren möglichen Verbindungen immer diejenige sich bildet, welche die größere freie Energie entwickelt. Demnach ist es erklärlich, daß aus Hg, Cl_2 das Quecksilber durch Kupfer trotz seiner größeren Verbindungswärme ausgeschieden wird. Überhaupt müßte die oben angegebene Reihe der Arbeitsfähigkeiten eine Spannungsreihe im Sinne der alten elektrochemischen Theorie sein; jedes vorangehende elektropositivere Metall müßte ein nachfolgendes elektronegativeres aus seiner Verbindung verdrängen. Wenn dieser Satz durch weitere Versuche auch für rein chemische Versuche bewahrt wird, so muß an die Stelle des BERTHELOT'schen Prinzips vom Maximum der Arbeit das *Prinzip der maximalen Arbeitsfähigkeit* treten; das BERTHELOT'sche Gesetz würde nur gelten für Temperaturen, welche nahe dem absoluten Nullpunkte liegen, indem dann die Arbeitsfähigkeit $q \left(1 - \frac{t}{T}\right)$ fast denselben Wert hätte, wie die Wärmetönung q .

Kleine Mitteilungen.

Über die Ursachen der sauern Reaktion mancher Papiersorten, von FEICHTINGER. Nach HÄRLIN (S. 173) soll diese Reaktion von schwefelsaurer Thonerde herrühren, welche zur Fixierung des Harzleimes angewendet wird, weil dieses Salz in 90 prozentigem Weingeist etwas löslich ist. Der Vf., welcher früher behauptet hatte, daß sie einem Gehalte des Papiers an freier Schwefelsäure zuschreiben sei, hat die Sache weiter untersucht und bestätigt zuerst, daß die neutrale reine schwefelsaure Thonerde selbst in absolutem Alkohol in geringer Menge löslich ist, dagegen hat er gefunden, daß die neutrale schwefelsaure Thonerde in wasserfreiem Äther vollständig unlöslich ist. Auf Grund dieser Erfahrung hat er nun Papier mit Äther extrahiert, dann den Äther abgedunstet und den harzigen Rückstand mit etwas warmem Wasser behandelt, wobei sich zeigte, daß die wässrige Lösung in allen Fällen deutlich sauer reagiert und mit Salzsäure angesäuert, nach Zusatz von Chlorbarium einen deutlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt gab. Sonach kann die saure Reaktion der so behandelten Papiere nur von freier Schwefelsäure herrühren. Dies wurde überdies noch durch die von GIESKE (1867) angegebene Reaktion auf freie Schwefelsäure (aus Blauholzabkochung), welche damit bräunlichgelb, durch schwefelsaure Thonerde aber violettrot gefärbt wird, nachgewiesen. Der Vf. behandelte verschiedene mit Harz geleimte Papiere mehrere Tage lang mit absolutem Alkohol und verdampfte aus den erhaltenen Filtraten den Alkohol in Glasschalen; die zurückbleibenden harzigen Rückstände wurden hierauf mit wenig warmem Wasser ausgesogen und die wässrigen filtrierten Lösungen, welche sauer reagierten, mit Blauholzabsud versetzt; es entstand hierbei in allen Fällen nicht die charakteristische violettrote Färbung, welche bei Gegenwart von neutraler schwefelsaurer Thonerde eintritt, sondern diese sauer reagierenden wässrigen Lösungen wurden bräunlichgelb gefärbt. Hiermit glaubt der Vf., mit Bestimmtheit festgestellt zu haben, daß alle mit Harzleimung versehenen Papiere in der That freie Schwefelsäure (wenn auch nur in geringer Menge) enthalten. (Pol. J. 247. 218—220.)

Härteskala für Metalle, von GOLLNER. Reines Weichblei 1, reines Zinn 2, reines Hartblei 3, reines weichgeglühtes Kupfer 4, reines gegossenes Weichkupfer 5, weiche Lagerbronze 85Cu, 10Sn, 5Zn 6, getempertes Gußeisen 7, sehniges Schmiedeeisen 8, feinkörniges lichtgraues Gußeisen 9, verstärktes Gußeisen (10 p. c. Späne) 10, weiches Flußeisen mit 0,15 C., nicht zu härten 11, Flußstahl mit 0,45 C. ungehärtet 12, Flußstahl mit 0,96 C. ungehärtet 13, Tiegelfußstahl gehärtet und blau angelassen 14, desgleichen gehärtet und violett bis orange gelb angelassen 15, desgl. strohgelb angelassen 16, harte Lagerbronze (83Cu, 17Zn) 17 und Tiegelfußstahl glashart 18. Von den Gliedern dieser Skala werden Härtestifte, Cylindern mit konischer Spitze, hergestellt, die bei Ausführung der Proben belastet (z. B. mit 5 kg) und bei einer bestimmten Länge (z. B. 3 cm) gegen die polierte Fläche des zu untersuchenden Metalles eine gewisse Anzahl Male (z. B. sechsmal) geführt werden. (Techn. Bl. 1892. 181; D. Ind.-Ztg. 24. 87.)

Einfache Rezepte zur Herstellung von Tinten, von FERD. SCHMIDT. *Rote Tinte* Anilinrot 9,0 T. gelöst in Alkohol 40 T., Gummi arab. 20,0 gelöst unter Aufkochen in Wasser 500,0. Beide Lösungen werden unter Umrühren vereinigt, kolliert und abgefüllt. — *Rote Cochennilletinte.* Cochennille, pulverisiert 40,0 werden gekocht mit einer Lösung von Ammon. car.

bonie. 3,0, Wasser 100,0 filtriert und vermischt mit einer Lösung von Alaun 2,0, Wasser 130,0. Es giebt dies eine ausgezeichnete, sehr haltbare rote Tinte. — *Violette Tinte.* Anilinviolett 10,0 werden gelöst in Alkohol 40,0 und versetzt mit einer heißen Lösung von Gummi arabic. 25,0, Wasser 500,0. — *Blaue Tinte.* Anilinblau 10,0 gelöst in 40,0 Alkohol, filtriert und versetzt mit einer kochenden Lösung von Gummi arabic. 20,0, Wasser 500,0. Oder: Berlinerblau 12,0 erhalten als Niederschlag durch Vermischen einer Lösung von Ferrocyankalium mit Eisenchloridlösung werden gelöst in einer Lösung von Oxalsäure 2,0, Wasser 15,0. — *Grüne Tinte.* 1. Aniligrün 12,0, Alkohol 42,0. Ferner löst man in heißem Wasser 500,0, Gummi arabic. 20,0 kocht und versetzt mit der alkoholischen Lösung des Farbstoffes unter Schütteln. 2. Man kocht Cuprum acetic. 20,0, Kalium tartaric. 10,0 in Wasser 100,0 bis zur notwendigen Konsistenz, filtriert und füllt ab. — *Gelbe Tinte.* Von einer gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Wasser kocht man 100,0 mit Gummi arabic. 6,0, kocht und füllt ab. — *Braune Tinte.* Anilinbraun 15,0, Alkohol 40,0, Gummi arabic. 20,0, Wasser 500,0. Beide Lösungen werden vereinigt und kocht. — *Purpurtinte.* Blauholz 55,0 werden ausgekocht mit Wasser 450,0, bis eine dunkelbraune Flüssigkeit erhalten ist, nacher filtriert und versetzt man mit Cuprum acet. 6,0, Alaun 72,0, Gummi arabic. 40,0. Man kocht bis zur vollständigen Lösung, läßt einige Tage stehen und füllt ab. — *Blauschwarze Kopiertinte.* Galläpfel gepulvert 28,0, Blauholzextrakt 10,0 werden gekocht mit Wasser 400,0 und filtriert; nachher heiß versetzt mit Indigokarmin 7,0 unter Umrühren. In Wasser 100,0 löst man Kal. chromic. 1,0, Ferr. sulfuric. 4,0, vermischt mit der Galluslösung, kocht nochmals auf unter Zusatz von Glycerin 12,0. — *Schwarze Tinte.* 1. Galläpfel gepulvert 30,0 werden ausgekocht mit Wasser 1000,0, kocht und nochmals aufgekocht mit Ferr. sulfuric. 12,0, Gummi arabic. 10, Holzessigsäure 5,0. 2. Blauholzextrakt 20,0, Wasser 800,0 filtriert und versetzt mit einer Lösung Kal. chromic. 1,0 in Wasser 10,0. Nach diesem Rezept wird eine sehr widerstandsfähige Tinte erhalten. 3. Blauholzextrakt 100,0, Wasser 500,0. Es wird heiß kocht und wieder aufgekocht unter Zusatz von Kal. chromic. 2,0, Indigokarmin 8,0, Ferr. sulfuric. 5,0, Gummi arabic. 25,0. Wenn die notwendige Konsistenz erreicht ist, wird nochmals kocht. 4. Vanadinsäure 5,0, Ammoniak 50,0. Man filtriert und versetzt mit einer Galluslösung bis die gewünschte Farbe erhalten ist. Dem Ganzen fügt man Gummi arabic. 5,0 zu, erhitzt bis zur vollständigen Lösung und kocht. 5. Vanadinsaures Ammoniak 100,0, darin gelöst Gummi arabic. 10,0, filtriert und abgefüllt. — *Schwarze Anilintinte.* 6. Man nehme Nigrosin 5,0 und löse in Wasser 100,0. Ist die Lösung stark bläulich, so setzt man etwas Bismarckbraun zu. Eine Kopiertinte kann daraus durch Zusatz von 5 p. c. Glycerin hergestellt werden. — *Hektographentinte.* Von einer Anilinfarbe 15,0, Alkohol 40,0. Man löst unter Erwärmen, versetzt mit Essigsäure 5,0, Wasser 500,0, Glycerin 100,0. Das Ganze wird erwärmt unter Umrühren und filtriert. Zu Stempeltinten eignen sich die obenangeführten Anilinfarben. Besser jedoch erhält man solche durch Auflösen von 10,0 T. der betreffenden Anilinfarben in 400,0 Wasser unter Erwärmen und Vermischen mit Glycerin 100,0. (D.-amerik. Apotheker-Ztg.; Ind.-Bl. 20. 69—70.)

Die amtliche Kontrolle des Petroleums mit dem Abel'schen Petroleumprüfer. Die Normal-Aichungskommission hat in neuester Zeit „die Vorschriften, betr. den ABEL'schen Petroleumprüfer und seine Anwendung, sowie seine Prüfung und Beglaubigung etc.“ zusammengestellt und mit Erläuterungen herausgegeben. Soweit diese Zusammenstellung neue und in den früher (81. 79 und 82. 693) gebrachten Referaten noch nicht wiedergegebene Angaben enthält, mögen dieselben hier Platz finden.

Den ersten Kapiteln, welche die Verordnung, die Denkschrift, die Bekanntmachung des Reichskanzlers mit der Beschreibung des Petroleumprobers umfassen, folgt die Anweisung für die Untersuchung. Den einzelnen Paragraphen derselben hat die Kaiserl. Normal-Aichungskommission erläuternde Zusätze hinzugefügt.

So z. B. folgt der Nr. 2*, Behandlung des Petroleums vor Beginn der Untersuchung, die Bemerkung, daß ein unrichtiger Entflammungspunkt ermittelt werden wird, falls das zu untersuchende Petroleum anders, als in einem sorgfältig verschlossenen Behälter aufbewahrt worden war.

Was die Aufstellung des Probers (Nr. 5) anbetrifft, so ist der letztere auf einer ebenen und horizontalen Tischplatte aufzustellen, wozu demselben ein Pendelzeiger oder eine Wasserwaage beizugeben ist. Die Wasserwaage soll auf die obere Fläche des Ebonitringes gesetzt werden, um die horizontale Lage dieser Fläche, auf die es vorzugsweise ankommt, für sich zu kontrollieren.

Der Prober ist ferner so aufzustellen, daß das Thermometer des Wasserbades dem Untersuchenden gerade gegenüberliegt.

Nr. 7, Füllung der Zündungslampe. Unterläßt man es, den nicht angesogenen Überschuß von Petroleum aus der Lampe zu entfernen, so kann derselbe während des Probers durch die

* Die Zahlen-Nr. etc. beziehen sich auf die Paragraphen der Gebrauchsanweisung. 1. c.

Tülle hindurchsichern und durch Verschmieren der Schieberöffnungen oder dergleichen die Untersuchung stören.

Bei der Reinigung des Petroleumgefäßes (Nr. 8) ist darauf zu achten, daß nicht die geringste Spur von früher untersuchtem Petroleum darin zurückbleibt. Die Reinigung des Deckels richtet sich vorzugsweise auf Reinhaltung der Deckel und Schieberöffnungen; um zu denselben gelangen zu können, zieht man das Triebwerk auf (vergl. Nr. 12), setzt den Drehschieber in Bewegung und hält ihn gerade dann fest, wenn die Öffnungen vollständig aufgedeckt sind. Auch die Hülse zur Aufnahme des Thermometers ist mit Fließpapier auszutrocknen.

Um die Feststellung der Temperatur des Petroleums vor seiner Einfüllung in das Gefäß ganz zu umgehen, empfiehlt es sich, den Behälter, welcher das zu untersuchende Petroleum enthält, vor Beginn der Untersuchung in einen mit kaltem Wasser gefüllten Topf einzuhängen und darin eine Zeit lang zu belassen. Bei genaueren Untersuchungen, wie sie für schieberichterliche und ähnliche Zwecke an den dafür zu bestimmenden besonderen Stellen nötig werden können, ist es ratsam, das zur Kühlung des Petroleums benutzte Wasser stets auf nahezu derselben Temperatur von $+11^{\circ}\text{C}$. zu erhalten und das Petroleum so lange in dem Kühlwasser zu belassen, bis es annähernd die nämliche Temperatur angenommen hat. Für Fälle dieser Art ist ferner mit Rücksicht auf die weiter unten (Nr. 11) für dieselben empfohlene Methode zur Befüllung des Gefäßes letzteres unmittelbar vor dem Proben auf eine Temperatur von ungefähr $+8^{\circ}\text{C}$. abzukühlen. Auch dies geschieht durch Einhängen in Wasser, dem erforderlichen Falls etwas Eis beigegeben wird.

Das Petroleumgefäß ist beim Füllen (Nr. 10) auf einer ebenen und horizontalen Tischplatte aufzustellen und zwar in thunlichster Nähe des Wasserbehälters, um es zu ermöglichen, dass das Gefäß später in den Behälter ohne Schütteln eingehängt werden kann (vergl. Nr. 11).

Man läßt das Petroleum stets in der Mitte, niemals in der Nähe der Wand in das Gefäß einfließen. Die Entstehung von Blasen wird vermieden, wenn man während des Füllens das Ende der Pipette in die Flüssigkeit eintauchen läßt, noch sicherer geschieht es, wenn das Einfüllen anfangs mittels eines recht schmalen hohen Gläschens mit Ausguß geschieht und die Pipette nur zuletzt zur genauen Erreichung des vorschriftsmäßigen Niveaus benutzt wird.

Für genauere Untersuchungen der oben angegebenen Art sind korrekte und möglichst übereinstimmende Füllungen des Gefäßes von wesentlicher Bedeutung. Bei einiger Übung lassen sich dieselben mit weitgehender Genauigkeit dadurch erreichen, daß man sich neben der dem Prüfer beigegebenen größeren noch einer kleineren Pipette bedient und folgendermaßen verfährt: Mittels der größeren Pipette oder mittels eines Bechergläschens gießt man unter aufmerksamer Beobachtung der Füllungs Marke so lange Petroleum in das Gefäß ein, bis die Spitze der Marke oben zu verschwinden anfängt. Hierauf taucht man die kleinere Pipette in das Petroleum ein und saugt etwas davon wieder auf, aber nur soviel, daß die Spitze gerade aus der Flüssigkeit wieder austritt. Die Veränderung der Niveauhöhe infolge des Aufsaugens darf kaum merklich sein. Wenn bei genaueren Untersuchungen trotz sorgfältiger Arbeit Blasen entstehen sollten, ist das Gefäß zu entleeren und die Befüllung zu wiederholen. Auch bei gewöhnlicheren Arbeiten hat das Auftreten einer größeren Anzahl von Blasen Veranlassung zur Entleerung und Wiederholung der Befüllung zu geben. Das Auftreten einiger weniger Blasen dagegen ist hier minder bedenklich, sie werden mittels der noch warmen Kohlenspitze eines Streichhölzchens oder auch mittels einer vorgewärmten Metallspitze entfernt, wobei die Spitze ihnen behutsam genähert wird.

Das Thermometer des Deckels ist vor dem Aufsetzen des letzteren auf das Gefäß in das Ansatzrohr soweit einzuschieben, bis der vorspringende Rand seiner Hülse sich auf das Ansatzrohr auflegt. Der Deckel wird so auf das Gefäß gesetzt, daß der Rand des letzteren an die Deckelplatte anstößt. Hierbei ist darauf zu achten, daß die unterhalb des Triebwerkes befindliche Ebonitplatte nicht auf die Knöpfe des Gefäßes aufzuliegen kommt und dadurch ein vollständiges Aufsetzen des Deckels auf das Gefäß unmöglich macht.

Das Gefäß wird am zweckmäßigsten derart in den Wasserbehälter eingehängt (Nr. 11), daß die Dochtülle der Lampe gerade auf den Untersuchenden zu gerichtet ist; die durch die Mitte der Tülle hindurchgelegte Vertikalebene also auch durch das Wasserbadthermometer (vgl. oben Aufstellung des Probers Nr. 5) hindurchgeht. Die Vertikalebene des Petroleumthermometers erscheint dann gegen die erste Ebene um 90° verdreht. Die Skalen der beiden Thermometer sind dem Untersuchenden zuzukehren. Für die genaueren Untersuchungen ist es nötig, das Schütteln des befüllten Petroleumgefäßes, dessen vollständige Vermeidung auch bei größter Vorsicht sich nur schwer durchführen läßt, dadurch ganz auszuschließen, daß das leere Gefäß in den Wasserbehälter eingehängt und hierauf erst seine Befüllung mit Petroleum bewirkt wird. Diese muß aber dann verhältnismäßig schnell vor sich gehen, um zu verhüten, daß durch den Einfluß des warmen Wasserbades das Öl schon während der Füllung sich bis zu der gemäß Nr. 3 ermittelten Temperatur erwärmt. Aus demselben Grunde ist auch, wie oben angegeben, in solchen Fällen dafür zu sorgen, daß das Gefäß vor dem Einhängen eine Temperatur von $+8^{\circ}\text{C}$. annimmt. Die Größe des Zündflämmchens (Nr. 12) ist von nicht unbeträchtlichem Einflusse auf das Untersuchungsergebnis; bei der Verleuchtung des Flämmchens mit der Perle ist nicht bloß der weiße leuch-

tende Teil der Flamme, sondern die letztere ihrem ganzen Umfange nach in betracht zu ziehen, und die Flamme ist so zu regulieren, daß sie, von vorn gesehen, ebenso breit erscheint, wie die Perle. Der Druck auf den Auslöschhebel des Triebwerkes (Nr. 13) darf nur kurze Zeit dauern, er muß jedenfalls vorher aufhören, bevor der Drehschieber seine Bewegung beendet hat. Bei dem PENSKY'schen Triebwerke dauert die Bewegung der in demselben vorhandenen Reguliereinrichtung noch eine kurze Weile fort, nachdem der Drehschieber seine Ruhelage erreicht hat.

Um jede störende Luftbewegung, namentlich auch das Atmen, gegen den Apparat zu vermeiden, ist bei dem PENSKY'schen Apparate in die ausziehbare Vorderwand des Umschlussskastens eine Glasplatte eingelegt, welche während des Probens heraufgezogen wird. NOLTEN in Karlsruhe befestigt bei seinem Apparate am oberen Rande des Umhüllungsmantels des Wasserbades zwei federnde Klammern, in welche sich die Glasplatte einschieben läßt.

Der am Thermometer des Petroleumgefäßes abgelesene Wärmegrad, bei welchem sich der Flash zeigte, ist um den dem Prober eigentümlichen und auf demselben verzeichneten Fehler zu verbessern, was auf der Gebrauchsanweisung, welche mit dem Beglaubigungsschein dem Apparate beigegeben wird, ausdrücklich vermerkt wird.

Der Entflammungspunkt eines Petroleums (Nr. 15), das schon beim ersten Öffnen des Schiebers entzündet, ist zwar unbedingt niedriger, als der maßgebende Entflammungspunkt, kann aber immer noch etwas höher sein, als der beim ersten Öffnen am Thermometer abgelesene Wärmegrad. Selbst wenn er den letzteren noch um 2 oder 2,5°C. übertrifft, kann schon das erste Öffnen Entflammung bewirken, weil vor demselben eine größere Ansammlung von Petroleumdämpfen oberhalb des Flüssigkeitsniveaus stattfindet. Soll zu irgend einem Zwecke der wirkliche Entflammungspunkt eines so leichten und den Beschränkungen des § 1 der Verordnung vom 24. Februar 1882 jedenfalls unterworfenen Petroleums direkt ermittelt werden, so muß für den Beginn des Probens eine niedrigere Temperatur angenommen werden, als in Nr. 3 vorgeschrieben ist, und zwar geht man mit der Anfangstemperatur nach und nach soweit zurück, bis in wiederholten Proben beim ersten Öffnen des Schiebers nicht wieder sofortige Entflammung auftritt. Die gründliche Revision des Probers und seiner Anwendung kann sich außer auf die in Nr. 15, Absatz 3 bezeichneten Dinge, ferner auch noch auf die Temperatur des Petroleums vor der Befüllung des Gefäßes, auf die Genauigkeit der Füllung, auf etwaige Benetzung der Gefäßwände, auf die richtige Einhängung des Gefäßes in den Wasserbehälter, auf die Stellung des Thermometers des Gefäßdeckels in seinem Ansatzrohr und auf die Größe des Zündflämmchens erstrecken.

Wenn der von einem durch die Kaiserl. Normal-Aichungskommission beglaubigten Prober angezeigte Entflammungspunkt nicht den Stempel „ohne merklichen Fehler“ trägt, so sind die erhaltenen Resultate der Prüfungen um den auf dem Prober (Stempel) verzeichneten Fehler zu verbessern; wenn z. B. der Prober einen „um 0,5°C. zu niedrigen Entflammungspunkt“ anzeigt, sind die unmittelbaren Ergebnisse (Nr. 13) um 0,5°C. zu vermehren etc.

Das nächste Kapitel „die Bestimmungen, betreffend die amtliche Beglaubigung von ABEL'schen Petroleumprobern“, dürfte weniger die Untersuchenden, als die Verfertiger interessieren. Folgendes verdient aber erwähnt zu werden.

Jedem Petroleumprober wird diesen Bestimmungen zufolge eine gestempelte Umrechnungstabelle, ein Beglaubigungsschein mit Gebrauchsanweisung, sowie die Anweisung zum Gebrauche der Kontrolllehre beigegeben. Letztere dient dazu, um festzustellen, ob die Abstände der Spitze der Füllungsmarke vom oberen Rande des Petroleumgefäßes, des tiefstliegenden Punktes der Innenkante der Tüllenmündung von der unteren Fläche der Deckelplatte bei tiefster Senkung der Lampe, und endlich der Mitte der Kugel des Gefäßthermometers von der unteren Fläche der Deckelplatte dieselben geblieben sind.

Ein Anhang schließlich enthält Darlegungen, welche sich nach einer Einleitung über die Natur des Petroleums und die Notwendigkeit seiner Kontrolle auf die verschiedenen Petroleumprober, die Gefahrttemperaturen beim Gebrauche des Petroleums in Lampen und den maßgebenden Entflammungspunkt erstrecken. Diese Ausführungen enthalten im wesentlichen nur das, was auch früher schon mitgeteilt worden ist. (Pharm. C.-H. 24. 52—55.)

Inhalt: Abel'scher Petroleumprüfer 238. — Alexejeff, V., Lösungen von Salicylsäure in Wasser 238. — Berthelot, Chromate 225. — Dutt, U. K., Alphacyannaphtalinsulfonsäure 230. — Eltekoff, A., Oxide der Reihe $C_nH_{2n}O$ 228. — Feichtinger, Saure Reaktion mancher Papiersorten 237. — Gollner, Härteskala für Metalle 237. — Gustavson, G., Umwandl. des primären Propyls in sekundäres 228. — Markownikoff, V., und V. Ogloblin, Chlorierung der Kohlenwasserstoffe des kaukas. Petroleums 228. — Naudin, L., Angellikaöl 233. — Niemöller, Fr., Elektromotorische Arbeitsfähigkeit chem. Prozesse 238. — Schmidt, F., Darst. von Tinten 237. — Schulze, E., Zersetzungsprodukte d. Elwefsstoffe durch Säuren und Alkalien 230.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6-8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

3^{te} Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, Bildungswärme der Chromsäure. Die Chromate des Kaliums sind zur Darstellung explosiver Substanzen benutzt worden; das Ammoniumdichromat zersetzt sich beim Erhitzen unter Glühen, ist also eine explosive Verbindung. Diese Umstände veranlassen den Vf., die hierbei entwickelte Wärme zu messen.

Neutralisation des Chromoxydes. Sulfat.

Als Ausgangspunkt diente der Chromalaun.

Chromalaun (500 g = 12 l) + 3 KO (1 Aq. = 2 l) bei 8° +24,66 cal.

Die von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit ist klar und indifferent gegen Lackmus, es ist also kein basisches Salz entstanden.

Cr₂O₃ gefällt + 3 (SO₃, HO) verdünnt bei 8° +23,5 cal.

Also für ein Äquivalent SO₃, HO verdünnt +7,8 cal, eine etwas niedrigere Zahl, als die von THOMSEN (+8,2 bei 19°) erhaltene. Diese Abweichung rührt entweder von der Differenz der Beobachtungstemperaturen oder der Zustände des Chromoxydes her*. Dieses existiert in der That in verschiedenen molekularen Zuständen und zwar so, daß sich dabei (für Cr₂O₃ = 76 g) Differenzen in der Wärmetönung ergeben, welche +2,3 × 3 = 6,9 cal überschreiten (Ann. Chim. Phys. [5.] 4. 174). Diese Wirkung wird schon wahrnehmbar, wenn man bei der Fällung des Alauns einen Überschufs von Kali anwendet.

Chromalaun (500 g = 10 l) + 4 KO (1 Äq. = 2 l) bei 8,4°: +27,11 und +27,42 cal.

Die Flüssigkeit ist klar, stark alkalisch und enthält kein Chrom mehr.

Verschiedene Zustände des Chromoxydes. Das so gefällte Chromoxyd ist etwas dunkler und scheint auch dichter zu sein, als das durch Anwendung einer genau äquivalenten Menge von Kali erhaltene. Vielleicht hält es auch etwas Kali zurück. Sieht man von letzterem Umstande ab, so müßte seine Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure

* Anfangszustand:

Cr₂O₃ gefällt, 3 SO₃ verdünnt, 3 KO verdünnt, KSO₄ gelöst.

Erster Cyklus.

CrO₃ gefällt + 3 SO₃ verdünnt x
KSO₄ verdünnt + Cr₂O₃, 3 SO₃ verd., zu vernachlässigen
3 KO verdünnt + Alaun . . . +24,66 cal
XIV.

Zweiter Cyklus.

3 SO₃ verd. + 3 KO verd. bei 8,7°: 6,04 × 3
= 48,12 cal.
Hieraus: x = 48,12 - 24,66 = . . 23,46 cal.
Also für SO₃ verd. + 1/3 Cr₂O₃ gef.: + 7,8 „

48,12—27,42 = 20,70 für Cr_2O_3 , also 6,9 cal für 1 Äq. Säure entwickeln. Diese Differenz zwischen 23,5 und 20,7 beträgt 2,8 cal und ist auf eine molekulare Kondensation zurückzuführen. Sie kann sich nach dem oben Gesagten bis 6,9 cal steigern. Alles dies gilt für das Hydroxyd. Beim Anhydrid und besonders bei dem unter Glühen entstandenen (BERZELIUS) würde die Abweichung sicher noch größer, und die Neutralisationswärme demnach geringer sein. Hieraus erklärt sich der größere Widerstand des geglühten Oxydes gegen Säuren, da eine Reaktion um so schwieriger eintritt, je geringer die durch die Komponenten ins Spiel tretende Energie ist.

Chlorid. Dieses wurde durch Wechselsersetzung erzeugt:

Chromalaun (500 g = 12 l) + 4 BaCl (1 Äq. = 2 l) bei 8,5° +11,43 cal.

Hieraus leitet sich ab*:

Cr_2O_3 gefällt + 3 HCl verdünnt bei 8,4° +18,5 cal.

Also für die Sättigung von HCl verdünnt: +6,2 cal; eine Wärmemenge, welche sich auf den Zustand des Chromoxydes bezieht, in welchem man es beim vorigen Versuche durch Fällung erhält. THOMSEN fand für dieselbe Reaktion bei 18° die Sättigungswärme von HCl: +6,9 cal.

Einwirkung eines großen Überschusses von Schwefelsäure auf Chromalaun.

Alaun (500 g = 12 l) + 30 HSO_4 (1 Äq. = 2 l) bei 6° +0,95 cal.

Die Schwefelsäure entwickelt also bei ihrer Einwirkung auf Chromalaun Wärme. Bei reinem Chromsulfat müßte diese Wärme um diejenige Wärme größer sein, welche durch die Einwirkung der Säure auf Kaliumsulfat absorbiert wird, nämlich etwa —2,0, also im ganzen etwa +3,0 cal. In dieser Hinsicht weicht also das Kaliumsulfat von den alkalischen Sulfaten ab und nähert sich dem Ferrisulfat, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$, welches durch Einwirkung von 3 HSO_4 (verdünnt): +1,4 cal entwickelt, nach des Vf's. Messungen. Kurz, man hat es hier mit schwachen Basen zu thun, deren Salze durch Wasser zum Teil dissociert werden, und deren Verbindung sich erst unter dem Einflusse überschüssiger Säure vollendet (Ann. Chim. Phys. [4.] 30. 157).

Die Einwirkung eines großen Überschusses von Salzsäure auf verdünnte Chromchloridlösung ist zu vernachlässigen, d. h. es wird hierbei nicht mehr Wärme entwickelt, als durch die bloße Verdünnung der Säure.

Bei der Einwirkung einer verdünnten Lösung von saurem Zinnchlorür, ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{HCl}$), auf eine saure und verdünnte Lösung von Chromchlorid, ($\text{Cr}_2\text{Cl}_6 \cdot n\text{HCl}$), wird ebenfalls nur dieselbe Menge Wärme entwickelt, welche bei der bloßen Verdünnung des Zinnchlorürs frei wird. Ebenso verhält sich Zinnchlorid. Es findet also keine wahrnehmbare Wirkung zwischen Chromchlorid und verdünnter Salzsäure oder den beiden Chloriden des Zinns statt. Bei denjenigen Reaktionen, an denen sich diese Körper beteiligen, genügt es, ihre Lösungswärmen in die Rechnung einzuführen.

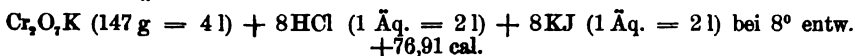
Reduktion der Chromsäure. Zu diesen Versuchen dienten dem Vf. das neutrale Kaliumchromat, das Kaliumdichromat und die durch Rektifikation gereinigte Chlorochromsäure. Die Reduktionen wurden durch Jodwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Zinnchlorür bewirkt, immer in Gegenwart eines großen Überschusses von Säure. Die Resultate mit schwefliger Säure und mit Schwefelwasserstoff waren aber nicht zu gebrauchen, weil im ersten Falle immer eine beträchtliche Menge Unterschwefelsäure, und

* *Anfangszustand.* Cr_2O_3 gefällt, KO verdünnt, 4 BaO verdünnt, 4 SO_3 verdünnt, 4 HCl verd.

<i>Erster Cyklus.</i>		<i>Zweiter Cyklus.</i>	
Cr_2O_3 gefällt + 3 SO_3 verd.	+23,46 cal	4 BaO gelöst + 4 SO_3 verd.	+73,68 cal + γ
KO verd. + SO_3 verd. bei 8°	+16,07 „	KO verd. + HCl verd. bei 8°	+14,16 „
4 BaO verd. + 4 HCl verd.	+15,40 „ + α	Cr_2O_3 gefällt + 3 HCl verd.	x
Reaktion	+11,43 „		x + 87,84 cal + γ
	106,36 cal + α		x = 18,52 cal + $\alpha - \gamma$.

α ist die Variation der Bildungswärme des gelösten Chlorbariums zwischen 18 und 8°; γ die analoge Variation für das Bariumsulfat. Diese Mengen lassen sich nicht berechnen, weil man die spez. Wärme des Barytwassers nicht kennt; aber die Differenz $\alpha - \gamma$ ist davon unabhängig; sie beträgt nahezu —0,01 (t—18) nach den bekannten spez. Wärmen, also +0,1 zwischen 18 und 8°, wodurch x = 18,6 wird.

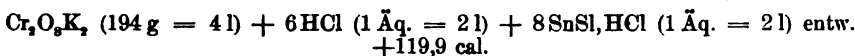
im letzteren Falle wenig bekannte intermediäre Körper entstehen. Ebenso mußten die Versuche mit Chlorochromsäure ausgeschlossen bleiben, weil hierbei immer freies Chlor mit auftritt. Bei den Berechnungen wurden stets die spezifischen Wärmen berücksichtigt.
Jodwasserstoffsäure.



Die Einwirkung dauert etwa zehn Minuten. Es folgt hieraus:*



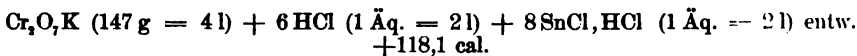
Zinnchlorür. 1. *Neutrales Chromat.*



Hieraus folgt:***



2. *Dichromat.*



Es folgt hieraus:†

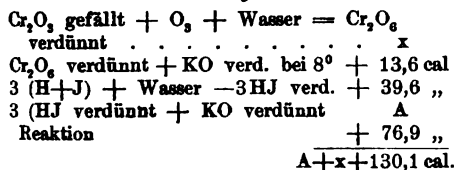


Der Mittelwert der Zahlen: +5,2; +5,5; +5,1 ist +5,3 und weicht so wenig von den Versuchsergebnissen ab, als man es bei derartigen Bestimmungen nur erwarten kann. Mit Zugrundelegung derselben erhält man dann:

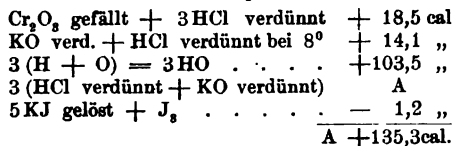
* *Anfangszustand* $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2 + \text{J}_2 + \text{KO verdünnt} + 7\text{HCl verdünnt} + 5\text{KJ verdünnt}$.

Endzustand $\text{Cr}_2\text{Cl}_3 \text{ verdünnt} + 4\text{KCl verdünnt} + 3\text{HO} + \text{J}_2 \text{ gelöst in } 5\text{KJ verdünnt} + 7\text{HO}$.

Erster Cyklus.



Zweiter Cyklus.

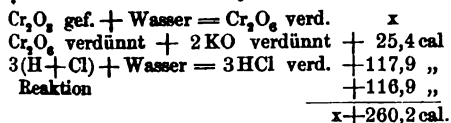


** Das Chromoxyd befindet sich hier in demjenigen Zustande, in welchem es durch Fällung des Alauns durch eine äquivalente Menge Kali erhalten wird.

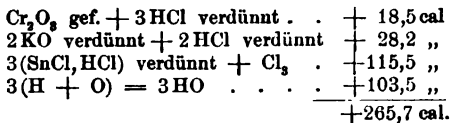
*** *Anfangszustand* $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{KO verdünnt} + 2\text{HCl verdünnt} + 3(\text{SnCl}_2\text{HCl}) \text{ verdünnt}$.

Endzustand $\text{Cr}_2\text{Cl}_3 \text{ verdünnt} + 2\text{KCl verdünnt} + 3\text{HO} + 3\text{SnCl}_2 + 5\text{HO}$.

Erster Cyklus.

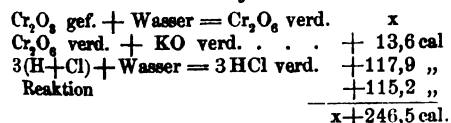


Zweiter Cyklus.

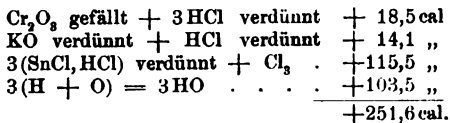


† *Anfangszustand* $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2 + \text{Cl}_2 + \text{KO verd.} + \text{HCl verd.} + 3(\text{SnCl}_2\text{HCl}) \text{ verd.}$
Endzustand $\text{Cr}_2\text{Cl}_3 \text{ verdünnt} + \text{KCl verdünnt} + 3\text{HO} + 3\text{SnCl}_2 + 4\text{HO}$.

Erster Cyklus.



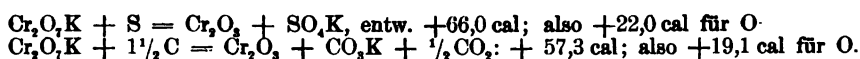
Zweiter Cyklus.



Chromsäure	Cr_2O_3 gefällt + $\text{O}_2 = 2\text{CrO}_3$ krystallisiert	+ 3,1 cal
Kaliumchromat	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ gefällt} + \text{O}_2 + 2\text{KO verd.} = 2\text{CrO}_4\text{K verd. bei } 8^\circ \end{array} \right.$	+ 30,7 „
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ gefällt} + \text{O}_2 + 2\text{KO verd.} = 2\text{CrO}_4\text{K fest . .} \end{array} \right.$	+ 35,9 „
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ gefällt} + \text{O}_2 + 2\text{KO fest} = 2\text{CrO}_4\text{K fest . .} \end{array} \right.$	+ 50,9 „
Kaliumdichromat	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ gefällt} + \text{O}_2 + \text{KO verd.} = \text{Cr}_2\text{O}_7\text{K verd. bei } 8^\circ \end{array} \right.$	+ 18,9 „
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ gefällt} + \text{O}_2 + \text{KO verd.} = \text{Cr}_2\text{O}_7\text{K fest . .} \end{array} \right.$	+ 27,4 „
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ gefällt} + \text{O}_2 + \text{KO fest} = \text{Cr}_2\text{O}_7\text{K fest . .} \end{array} \right.$	+ 56,5 „
Ammoniumdichromat	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ gef.} + \text{O}_2 + \text{NH}_3 \text{ verd.} + \text{HO fl.} = \text{Cr}_2\text{O}_7\text{NH}_3 \text{ verd. bei } 12^\circ \end{array} \right.$	+ 17,3 „
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ gef.} + \text{O}_2 + \text{NH}_3 \text{ verd.} + \text{HO fl.} = \text{Cr}_2\text{O}_7\text{NH}_3 \text{ kryst. . .} \end{array} \right.$	+ 23,5 „

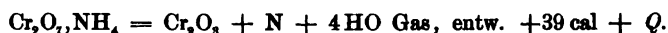
Bezeichnet man mit A diejenige Wärmemenge, welche bei der Oxydation durch 1 Äq. Sauerstoff (8 g) entwickelt wird, so ergibt sich aus den obigen Zahlen folgendes:

1. Wird die Oxydation durch freie und gelöste Chromsäure unter Bildung von gefälltem Chromoxyd bewirkt, so werden A—1,8 cal entwickelt.
2. Findet die Oxydation durch krystallisierte Chromsäure statt, so hat man: A—1,1.
3. Bei der Oxydation durch gelöstes Kaliumdichromat, wobei O_2 unter Abscheidung von freiem KO übertragen werden, beträgt die Wärmeentwicklung A—6,3 cal.
4. Findet bei Anwendung desselben Lösungsmittels unter Übertragung von O_2 die Bildung von Kaliumsulfat und Chromsulfat statt (also bei Gegenwart eines großen Überschusses von verdünnter Schwefelsäure), so werden A + 7,1 cal entwickelt; tritt Chlorkalium und Chromchlorid auf: A + 5,1 cal. Der Überschuss über die Wärmeentwicklung bei der Oxydation durch freien Sauerstoff rührt von der Verbindung der Säure mit dem Chromoxyd her.
5. Wendet man krystallisiertes Dichromat zur Oxydation von Kohlenstoff und Schwefel unter Bildung von Chromoxyd und Kaliumcarbonat, resp. Kaliumsulfat an, so braucht man nur die Bildungswärmen dieser letzteren Salze (auf den festen Zustand bezogen), mit in Rechnung zu ziehen:

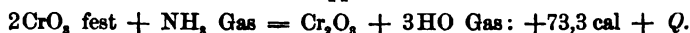


Die wirklichen Zahlen würden um die Wärmemenge Q, welche bei der Umwandlung des gefällten Chromoxydes in calciniertes Chromoxyd entwickelt werden, vergrößert werden müssen.

Explosive Zersetzung des Ammoniumdichromates.

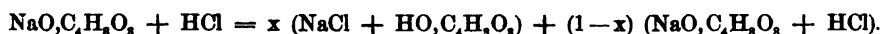


Nach der bekannten spez. Wärme der Produkte würde sich diese auf eine Temperatur von $1150^\circ + \frac{Q}{34}$ erwärmen, woraus sich das Erglühen der Masse bei der Zersetzung erklärt. Die Wärmeentwicklung ist in der That das Resultat einer inneren Verbrennung des Ammoniaks auf Kosten der Chromsäure. Die direkte Reaktion dieser beiden Körper bei Abwesenheit von Wasser würde die doppelte Wärme entwickeln:



(C. r. 96. 536—42. [26.*] Febr.)

F. M. Raoult, *Untersuchungen über die Teilung der Säuren und der Basen innerhalb einer Lösung nach der Methode der Erstarrung der Lösungsmittel*. Das allgemeine Gesetz der Erstarrung von Lösungsmitteln (S. 33) zeigt in bezug auf Wasser eine Reihe von Anomalien, welche man für die Theorie der chemischen Statik verwerten kann. Löst man Chlorwasserstoffsäure auf Natriumacetat in äquivalenter Menge einwirken, so tritt eine teilweise Zersetzung ein. Bezeichnet man mit x den Bruchteil Essigsäure, welcher abgeschieden wird, so läßt sich die Reaktion durch folgende Gleichung ausdrücken:



Die Erniedrigungen des Erstarrungspunktes der Lösungen derjenigen Körper, welche in dieser Gleichung vorkommen, sind:

21 Wasser	+ 1 Äq. oder 58,5 g NaCl	1,748°
21 „	+ 1 Äq. oder 60 g $\text{HO}, \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	0,952°
21 „	+ 1 Äq. oder 82 g $\text{NaO}, \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	1,580°
21 „	+ 1 Äq. oder 36,5 HCl	1,956°
21 „	+ 1 Äq. Natriumacetat und 1 Äq. Salzsäure	2,742°

Nun ist die letzte Erniedrigung des Erstarrungspunktes, welche durch 1 Äq. Natriumacetat und 1 Äq. Salzsäure in 21 Wasser hervorgebracht wird, die Summe der Einzelwirkungen dieser Körper, bezogen auf das gleiche Volum Wasser. Man hat demnach:

$$x(1,748 + 0,952) + (1-x)(1,580 + 1,956) = 2,742,$$

woraus folgt:

$$x = 0,95.$$

Es sind also $\frac{95}{100}$ Essigsäure durch die Chlorwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt worden. Oder mit anderen Worten: 1 Äq. Natriumacetat wird durch 1 Äq. Salzsäure bei Gegenwart von 21 Wasser nahezu vollständig zersetzt.

Diese Methode, welche sich leicht verallgemeinern läßt, führt stets zu einem Resultate, wenn die dabei auftretenden Körper dem Gesetze von BLAGDEN folgen; wenn dies nicht der Fall ist, so kann man immer noch zu sehr genügenden Resultaten gelangen, sobald man mit Lösungen arbeitet, welche von einer solchen Konzentration sind, daß das Verhältnis zwischen der Zahl der gelösten Moleküle und der der lösenden Moleküle dasselbe ist. Unter diesen Bedingungen sind große Chancen vorhanden, daß jeder der gelösten Körper in den verschiedenen Lösungen die gleiche Konstitution und infolgedessen denselben Erniedrigungskoeffizienten behält. Die beobachteten Resultate werden dann auf ein konstantes Gewicht desselben Lösungsmittels berechnet und in eine der obigen analoge Gleichung eingeführt. Auf diese Weise konnte der Vf. unter anderen folgendes feststellen:

- 1 Äq. Chlorwasserstoffsäure zersetzt 1 Äq. Cyankalium in 41 Wasser vollständig,
- 2 „ Salpetersäure zersetzen 1 Äq. neutrales Natriumtartrat in 61 Wasser vollständig,
- 2 „ Schwefelsäure zersetzen 1 Äq. neutrales Natriumtartrat in 61 Wasser vollständig,
- 1 „ Schwefelsäure zersetzt 1 Äq. Kupferchlorid in 31 Wasser teilweise,

indem es sich mit $\frac{1}{4}$ der Base verbindet.

- 1 Äq. Natron zersetzt 1 Äq. Ammoniumchlorid in 41 Wasser vollständig,
- 1 „ Natron zersetzt 1 Äq. salzs. Trimethylamin in 41 Wasser vollständig.

Die meisten dieser Resultate stehen im Einklange mit denjenigen, welche BERTHELOT auf thermochemischem Wege erhielt. (C. r. **96**. 560—62. [26.*] Febr.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Schmidt-Mülheim, *Findet in der Milch eine Caseinbildung auf Kosten des Albumins statt?* Die Angaben von KEMMERICH über die Bildung von Casein aus Albumin beim Digerieren von Milch bei Brutwärme zeigen eine sehr mangelhafte Übereinstimmung rückichtlich der Abnahme des Albumins und der Zunahme des Caseins, dieser Umstand bewog den Vf., die Frage aufs neue zu untersuchen. Das Casein wurde durch verdünnte Essigsäure und Einleiten von Kohlensäure aus der 20fach verdünnten Milch unter bestimmten Kautelen ausgefällt, gewaschen und entfettet. Zur Ausfällung des Albumins wurde das Filtrat unter Zusatz von Essigsäure aufgeköcht. Das Albumin schied sich grobflockig aus; das Filtrat vom Koagulum gab beim Einengen noch eine zweite Auscheidung, welche mit der ersten vereinigt wurde. Die auf diesem Wege für verschiedene Portionen derselben Milch erhaltenen analytischen Werte zeigten eine ganz außerordentliche Übereinstimmung. Das Resultat aller sechs Versuche war, daß das Albumin der Milch durch 6- bis 24 stündige Digestion durchaus keine Änderung erleidet, das Casein dagegen in merklichem Grade an Menge abnimmt, entgegen der Angabe von KEMMERICH, wie u. a. folgende Zahlen des Versuches II zeigen:

	Casein	Albumin
Frische Milch	2,23—2,20	0,31—0,29
Dieselbe 24 Stunden digeriert	1,86—1,87	0,32—0,36.

Die prozentische Abnahme des Caseins beträgt nach sechs Stunden 4,17 p. c., nach

acht Stunden 9,45, nach 24 Stunden 16,59 p. c. (PFLÜG. Arch. 28. 243; Med. C.-Bl. 21. 118. 24. Febr.)

Schmidt-Mülheim, *Beiträge zur Kenntnis der Eiweißkörper der Kuhmilch*. In dieser Abhandlung hat der Vf. die Schicksale des verschwundenen Caseins genauer verfolgt. Er vermutete von vornherein, daß es in Pepton übergehen möchte, welches in kleinen Mengen in normaler Weise in der Milch enthalten ist. Zum Nachweise des Peptons war es vor allem erforderlich, die Eiweißkörper der Milch zu entfernen. Hierzu erwies sich das von HOFMEISTER angegebene Kochen der möglichst enteiweißten Flüssigkeit mit Bleioxyd und etwas essigsäurem Blei als ungeeignet, da selbst der Milch zugesetztes Pepton sich dem Nachweise entziehen kann, indem es in den Niederschlag hineingelangt; brauchbar dagegen das vom Vf. für Blut, Blutserum etc. angegebene Verfahren, die Eiweißkörper in der Kälte durch Kochsalz und Essigsäure auszufällen. (Vf. nennt dieses Verfahren ein älteres, auf welches Ref. die Aufmerksamkeit gelenkt habe, es ist dem Ref. durchaus unbekannt, daß dasselbe schon von anderer Seite mitgeteilt ist, auch Vf. macht keine nähere Angabe darüber.) Das Filtrat ist noch nicht direkt zum Nachweise der Biuretreaction geeignet, da die Gegenwart von Milchzucker, wie Vf. nachweist, diese Reaction erheblich stört. Das Filtrat wurde daher mit Phosphorwolframsäure gefällt, der Niederschlag in Natronlauge gelöst und in dieser Lösung das Pepton colorimetrisch durch Zusatz von Kupfersulfat und Vergleichen mit einer Peptonlösung von bekanntem Gehalte bestimmt. Mit Hilfe dieses Verfahrens, dessen Brauchbarkeit durch Kontrollversuche festgestellt ist, konnte Vf. nachweisen, daß mit der Abnahme des Caseins bei der Digestion eine Zunahme des Peptongehaltes parallel geht. Im Maximum stieg der Peptongehalt, der in der frischen Milch zwischen 0,08 und 0,19 p. c. lag, auf 0,33. Wird die Milch vorher aufgekocht, so findet die Peptonbildung nicht mehr statt, sie beruht also auf einem fermentativen Prozesse. Derselbe wird durch Zusatz von Salicylsäure und Carbolsäure nicht gehindert. Dieser Umstand legt den Gedanken nahe, daß das Ferment Pepsin sei, doch gelang der Nachweis desselben nicht. Das Albumin zeigt keine Verminderung bei fortgesetzter Digestion bei 40°. (PFLÜG. Arch. 28. 243; Med. C.-Bl. 21. 119. 24. Febr.)

O. de Koninck und Pinet, *Physiologische Wirkung des Picolins*. (Bull. Par. 39. 113—14. 5. Febr. [Dez. 1882.] Paris, Soc. Chim.)

Ewald, *Über das Vorkommen von salzsäurem Leucin im Magensaft und über das Berthelot'sche Verfahren*. Man behauptet, Salzsäure kommt im Magen in Verbindung mit organischen Substanzen vor; SCHIFF glaubt, mit Pepsin, RICHER, mit Leucin. Nach der BERTHELOT'schen Methode, die Vf. in seiner Lehre von der Verdauung beschrieben und empfohlen hat, beträgt der Quotient für Salzsäure etwa 800, für Essigsäure etwa 2,3. Die genauen Werte sind schwer zu bestimmen; so fand RICHER für Milchsäure 10,0, EWALD 7,5, für Essigsäure 1,4, Vf. 2,3, Ameisensäure 6,0, Vf. 2,1. Auch kann Vf. nicht bestätigen, daß sich die Mischung von Leucin und Salzsäure anders verhalte, als Salzsäure allein. RICHER hat stets Leucin im Magensaft gefunden. Wenn man aber den Magensaft von nüchternen hungernden Tieren untersucht, so findet man nach Vf. kein Leucin, wohl aber stets bei verdauenden. Die Verbindung der Salzsäure mit Leucin scheint also niemals im reinen Sekrete, sowie in den Drüsen selbst vorzukommen, sondern nur bei Gegenwart von Albuminaten. Ferner hat Vf. fünf Versuche auf Milchsäure im normalen, d. i. physiologischen Magensaft angestellt. Er hat ein negatives Resultat bekommen, mithin ist Milchsäure eine seltene Erscheinung; wohl aber kommt sie bei weitergehenden Gärungs- und Zersetzungsprozessen vor. (Tagebl. d. Naturf.-Versammlung zu Eisenach 1882. 251.)

J. Blake, *Über die Giftigkeit verschiedener Metallsalze*. Nach einem von RABUTEAU aufgestellten Gesetze sollen die Metalle um so giftiger wirken, je höher ihr Atomgewicht, und je geringer ihre spezifische Wärme ist. Diesem Gesetz hat der Vf. bereits früher widersprochen, und er teilt jetzt eine Reihe von Versuchen mit, welche die Ungenauigkeit des Gesetzes darthun. Die Lösungen der betreffenden Salze wurden lebenden Tieren in die Poren oder Arterien eingespritzt. In der folgenden Tabelle sind die Salze nach ihrer giftigen Wirkung geordnet, während die Zahlen der letzten Rubrik die Stelle angeben, welche sie einnehmen müßten, wenn das RABUTEAU'sche Gesetz richtig wäre. In der Tabelle sind ferner die Metalle in isomorphen Gruppen zusammengestellt und dabei die letalen Dosen für 1 kg Tier angeführt.

(Siehe Tabelle nächste Seite.)

Metalle	Atomgewicht	Relative Giftigkeit		Metalle nach isomorphen Gruppen geordnet	Atomgewichte	Letale Wirkung per kg
		beobacht.	nach RABUTEAU			
Gold . . .	196	1	3	Lithium . . .	7	1,2
Eisen (Fe_2O_3)	56	2	20	Rubidium . . .	85	0,12
Yttrium . . .	90	3	13	Cäsium . . .	133	0,12
Cer (Ce_2O_3) . .	140	4	5	Silber	108	0,028
Aluminium . .	27	5	22	Gold	196	0,003
Palladium . .	106	6	12			
Didym	147	7	6	Magnesium . .	24	0,97
Beryll	14	8	24	Eisen (FeO) . .	56	0,32
Lanthan . . .	139	9	7	Nickel	58	0,18
Platin	195	10	4	Kobalt	58	0,17
Silber	108	11	11	Kupfer	63	0,17
Thorium . . .	231	12	1	Zink	65	0,18
Cer (CeO_2) . .	140	13	5	Kadmium . . .	112	0,085
Barium	136	14	8			
Kadmium . . .	112	15	10	Calcium	40	0,50
Blei	206	16	2	Strontium . . .	87	0,38
Cäsium	133	17	9	Barium	136	0,08
Rubidium . . .	85	18	15			
Kupfer	63	19	17	Beryll	14	0,023
Kobalt	58	20	19	Aluminium . . .	27	0,007
Zink	65	21	16	Eisen (Fe_2O_3) .	56	0,004
Nickel	58	22	18	Yttrium	90	0,004
Eisen (FeO) . .	56	23	20	Cer (Ce_2O_3) . .	140	0,005
Strontium . . .	87	24	14			
Calcium	40	25	23	Cer (CeO_2) . . .	140	0,062
Magnesium . .	24	26	24	Thorium	231	0,034
Lithium	7	27	25			
				Lanthan	139	0,025
				Didym	147	0,017
				Palladium . . .	106	0,008
				Platin	195	0,027
				Blei	200	0,110

Wenn das RABUTEAU'sche Gesetz richtig wäre, so müßten die aufeinander folgenden Atomgewichte eine Reihe bilden, was nicht der Fall ist. Die zweite Hälfte der Tabelle läßt erkennen, daß im allgemeinen innerhalb der isomorphen Gruppen die Giftigkeit allerdings mit dem steigenden Atomgewicht zunimmt. (C. r. 96. 439—40. [12.*] Febr.)

Thomas und Guignard, Künstliche Färbung einer Chinarinde mit Ammoniak. Die Vf. hatten eine rote Chinarinde zu untersuchen, die in ihrem faserigen Teile strohgelb und in ihrem porösen Teile schön rot gefärbt war. Die Untersuchung, ob der Verdacht, daß diese Rinde mit Campeche- oder Fernambukholz gefärbt worden, begründet sei, wurde auf bekannte Weise mit Hilfe von Magnesia und gleichzeitigen vergleichenden Versuchen mit einer unzweifelhaft echten roten Chinarinde ausgeführt und dabei ein negatives Resultat erhalten.

Ammoniak, geschickt benutzt, ermöglicht, gewöhnliche gelbe Chinarinde in schöne rote Rinde umzuwandeln. Zu Untersuchung der verdächtigen Rinde wurde nun eine Probe davon, sowie eine von der Musterrinde und zu gleicher Zeit eine von einer gelben Chinarinde mit dest. Wasser kalt und kochend behandelt. Die Normalrinde gab fast farblose Flüssigkeiten, die auf Zusatz von Ammoniak eine rötliche Färbung annahmen. Dagegen wurden von der verdächtigen Rinde, sowohl durch Maceration, wie durch Infusion, Flüssigkeiten erhalten, die durch einen Ammoniaküberschuß stark rot gefärbt waren. Bei einem Macerieren von 10 g der China mit 150 ccm Wasser während zwei Stunden war die Färbung schon sehr stark und zeigte einen sehr bemerkenswerten Unterschied von der kaum beachtenswerten Färbung, die mit der Normalrinde unter gleichen Umständen erhalten wurde. Die gelbe Chinarinde gab mit einigem Wechsel der Farbe beinahe dieselben Re-

sultate. Diese Färbung bildet sich übrigens mit allen Alkalien. Sie entwickelt sich nicht sofort und braucht bis zwei Minuten, um ihr Maximum zu erreichen. Die unter diesen Bedingungen beobachtete rote Färbung beruht auf der Umwandlung der Chinagerbsäure in Chinarot und Glykose durch den Einfluss der Alkalien. Genau dieselbe Einwirkung vollzieht sich bei der künstlichen Färbung der Rinde mit Ammoniak. Da hierbei die Einwirkung eine sehr vorsichtige ist, so bleibt noch viel Chinagerbsäure zurück; ihre Anwesenheit verursacht die Färbung der von der verdächtigen roten China erhaltenen Flüssigkeiten. Nun wurden die verdächtige und die Normalrinde mit siedendem Wasser unter gleichen Bedingungen behandelt und dann die so erhaltenen Flüssigkeiten kalt filtriert und mit frischbereitetem NESSLER'schen Reagens untersucht. Die Normalchinarinde gab einen weissen Niederschlag, gleich jenem, den man mit den Chinaalkaloiden erhält. Dagegen wurde von der verdächtigen Rinde ein Niederschlag erhalten, der eine ausgesprochen braunrote Farbe besaß, genau dieselbe, wie sie Ammoniak giebt.

Der Niederschlag eines Chinaalkaloides mit Platinchlorid ist um so grösser, wenn ein Ammoniaksalz zugegen ist. 1 g Chlorplatinat von Chinin (oder Isomeren) enthält 0,168 g Platin; 1 g Chlorplatinat von Cinchonin (oder Isomeren) enthält 0,178 g Platin. Es würde also bei einer Chinarinde, die von beiden Alkaloiden oder ihren Isomeren enthält, in dem gebildeten Chlorplatinat ein Platingehalt zwischen diesen beiden Zahlen sich vorfinden müssen. Chlorplatinammonium giebt pro g = 0,441 g Platin. Man durfte vermuten, daß bei einer so grossen Differenz eine bemerkenswerte Vermehrung des Platins sich dann finden müsse, wenn beim Färben der Chinarinde eine wenn auch verschwindend kleine Ammoniakmenge in der Rinde zurückgeblieben war. Es wurden 100 g von den beiden Rinden zwölf Stunden in 250 ccm mit Salzsäure angesäuertem Wasser maceriert, eine Viertelstunde lang gekocht, erkalten lassen und filtriert. Nach zwei gleichen neuen Abkochungen mit angesäuertem Wasser wurden die Flüssigkeiten vereinigt, auf dem Wasserbade soweit verdampft, daß ein Volum von 60 ccm übrig blieb, mit Tierkohle entfärbt, sodann die Flüssigkeit mit einem Überschuß von Platinchlorid behandelt und ein gleiches Volum Alkohol zugesetzt; nach 24 Stunden wurde der Niederschlag gesammelt, ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

1 g von einem jeden der Niederschläge wurde in einem tarierten Tiegel eingäschert. Von der Normalchinarinde wurden 0,174 g Platin erhalten, welche Zahl zwischen 0,168 und 0,178 liegt. Aus der verdächtigen Chinarinde wurden dagegen 0,220 g Platin erhalten. Da diese Zahl grösser als 0,178 der grössten Menge Platin, welche der Chlorplatinniederschlag eines Chinaalkaloides geben kann, so ist hierdurch die Anwesenheit von Ammoniak in der verdächtigen Chinarinde bestimmt nachgewiesen. (Rép. de Pharm. 10. 337; Arch. Pharm. [3.] 22. 945—47. Ende Dez. 1882.)

7. Analytische Chemie.

H. P. Hallock, Über die direkte Gewichtsbestimmung des Schwefelwasserstoffs im Leuchtgas. Vf. war im vergangenen Winter mit Untersuchungen über Wassergas beschäftigt und bestimmte darin den Schwefelwasserstoff. Das gereinigte Gas liess sich leicht in einem, vom Referenten angegebenen Apparate, und zwar im unteren Teile eines stehenden Konus, verbrennen. Das obere Ende dieses trompetenförmig gestalteten Rohres hat eine kleine Öffnung, die mit einem Kondensationscylinder in Verbindung steht, der zur Vergrößerung der Oberfläche mit Glaskugeln gefüllt ist; das Kondensat tropft in ein Becherglas. Um den Hals des Brenners sind einige Stücke von Ammoniumkarbonat gelegt, oder es ist eine Schale mit konzentriertem Ammoniakhydrat darunter gestellt, dessen Dämpfe mit der schwefligen Säure des verbrannten Schwefelwasserstoffes ein sich verdichtendes Salz bilden. Nachdem etwa 10 Kubikfuß Gas verbrannt sind, werden die Gefäße abgespült und die Spülwasser im Becherglase gesammelt. Die Flüssigkeit wird bis auf einen kleinen Rest verdampft, dann werden die Schwefelverbindungen mit Brom oder Chlor zu Schwefelsäure oxydiert, mit Barium gefällt und als Bariumsulfat gewogen, woraus sich der Schwefel berechnet. Wenn die Oxydation vollständig ist, so wird die Flüssigkeit nahezu farblos, anderenfalls sieht sie gelb aus. Ersteres war bei Untersuchung des gereinigten Gases immer der Fall, letzteres bei ungereinigtem Gase.

Eine andere Untersuchungsmethode ist die Absorption des Schwefelwasserstoffes mit getrocknetem Kupfersulfat. Zu dem Zwecke wird das letztere, nach der Angabe von L. T. WRIGHT im englischen Gas Light Journal vom April, Hydratwasser enthaltende Kupfersulfat erst bei 100° getrocknet, dann giebt man etwas Wasser zu, wodurch sich kleine Klumpen bilden, die wieder bei 100° und dann bei 155° C. getrocknet werden. Diese absorbieren Schwefelwasserstoff zuverlässig. Bei dem Versuche selbst wird das Gas zunächst durch Chlorcalciumröhren getrocknet, zieht dann durch das U-förmige Kupfersulfatrohr (und durch ein solches mit Natronkalk und Chlorcalcium, um Kohlensäure zu

absorbieren) dann durch den Gasmesser. Man läßt nur etwa 1 Kubikfuß in drei Stunden passieren und wiegt dann das U-Rohr jedesmal. In vier Versuchen wurden folgende Resultate gefunden:

No. des Vers.	Gew. des U-Rohres. in g	Absorbierter Schwefelwasserstoff in 100 Kubikfuß.	Prozente Schwefelwasserstoff.
1	1085	344,91	0,51
2	1100	339,52	0,52
3	1110	342,59	0,52
4	1105	341,00	0,52

Gereinigt und mit Naphtadämpfen versehenes Gas gab mit Kupfersulfat unzuverlässige Bestimmungen, da sich auf dem Sulfat ein Kohlenwasserstoff abzusetzen schien, der mit Alkohol ausgezogen werden konnte. Bei ungereinigtem Gase gab letztere Methode aber zuverlässige Resultate, die mit WRIGHT's Angaben übereinstimmen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1882. 177; Chem. Ztg. 1882. 1284.)

J. W. Chalmers Harvey, *Modifikation des Processes zur Prüfung des Chlorkalkes*. Anstatt hierzu eine gewogene Menge Eisendraht in Salzsäure zu lösen und damit die Chlorkalklösung zu titrieren, versetzt Vf. eine Lösung von Eisenchlorid mit einer abgewogenen Menge Zinnchlorür und bestimmt dann den Titer mittels Kaliumdichromat. Zu dieser Probeflüssigkeit setzt man dann Chlorkalklösung zu, bis ein Tropfen davon Blutlaugensalzlösung nicht mehr blau färbt. (Chem. N. 47. 51. 2. Febr. [20. Jan.] Maryport, Cumberland.)

H. Carles, *Volumetrische Bestimmung des Jodkaliums*. Die Titrierung des Jodkaliums, speziell die Prüfung auf Reinheit geschieht in französischen Laboratorien theils nach der Methode von BERTHÉ, theils nach der von PERSONNE, deren erstere auf der Anwendung einer Normallösung von jodsaurem Natrium beruht, die in eine Lösung von Jodkalium gegossen, anfangs eine Bräunung erzeugt, bis ein Punkt eintritt, an dem ein Tropfen der Normallösung diese Bräunung nicht mehr hervorruft, worauf der Verbrauch an jodsaurem Natrium abgelesen wird und die entsprechende Menge Jodkalium ergibt. Daß diese Methode weniger gebräuchlich ist, hat außer der Schwierigkeit, ein reines Reagens zu beschaffen, seinen Grund besonders in der Ungenauigkeit der Resultate bei Anwesenheit von jodsaurem Kalium, während doch gerade das jodsaure Kalium die häufigste Verunreinigung des Jodkaliums ist. Vorgezogen wird deshalb meist die PERSONNE'sche Methode, die bekanntlich auf der Doppelzersetzung zwischen Quecksilberchlorid und Jodkalium beruht, deren Beendigung an dem Stehenbleiben des roten Niederschlages von Quecksilberjodid scharf erkannt wird, bei künstlicher Beleuchtung ebensogut wie beim Tageslicht. Die Leichtigkeit der Ausführung, die leichte Beschaffung eines sehr reinen Sublimates und die Möglichkeit, ohne Anwendung von Wärme zu arbeiten, sprechen sehr für diese Methode, wogegen die Resultate wenig genau ausfallen und in verschiedenen Versuchen bei demselben Jodkalium oft erheblich differieren. Um den Grund dieser Schwankungen aufzustellen, ging Vf. von absolut reinem Jodkalium aus, das nach drei verschiedenen Methoden dargestellt wurde, nämlich aus Jodwasserstoffsäure und reinstem kohlensaurem Kalium, durch sechsmaliges Umkrystallisieren des reinen Jodkaliums des Handels und nach dem Verfahren der Pharmakopöe. Sämtliche drei Proben ergaben mit salpetersaurem Silber 100 p. c., mit Quecksilberschlorid nur 94 p. c. Jodkalium. Er machte nun die Beobachtung, daß mit zunehmender Verdünnung der Jodkaliumlösung die mittels Quecksilberchlorid gefundene Menge Jodkalium abnimmt, dagegen beim Verdünnen einer mit Quecksilberchlorid bereits gesättigten Lösung von Jodkalium eine entsprechende Menge Quecksilberjodid sich ausscheidet, woraus sich ergibt, daß das Kaliumquecksilberjodid durch Wasser eine partielle Zersetzung erleidet. Es schien deshalb die Anwendung eines anderen Lösungsmittels als reinen Wassers für die beiden in Wechselwirkung tretenden Salze angezeigt, und sind in der That Versuche mit Anwendung verdünnten Weingeistes von 17,5° so befriedigend ausgefallen, daß nach dem so modifizierten Verfahren genau 100 p. c. Jodkalium ermittelt wurden.

Um den Einfluß der fremden, in unreinem Jodkalium angetroffenen Salze kennen zu lernen, wurde in der zu untersuchenden Lösung ein Fünftel des Jodkaliums durch die entsprechende Menge von Chlorkalium, Bromkalium, jodsaurem und kohlensaurem Kalium substituiert und wurden jeweils 80 p. c. Jodkalium gefunden mit Ausnahme bei Gegenwart von Bromkalium, die den Jodkalititre auf 81 p. c. erhöht; doch kann dessen Einfluß bei der geringen Menge, in der es im Jodkalium angetroffen wird, unberücksichtigt bleiben. (Journ. Pharm. Chim.; Pharm. C.-H. 23. 618. 28. Dez. 1882.)

Alex. Stelling, *Eine Modifikation der Phosphorsäurebestimmung in Knochenkohle*. Unter den am 18. Dezember 1881 in Halle festgestellten Methoden zur Bestimmung der PO_5 befindet sich auch diejenige zur Bestimmung der PO_5 in Knochenmehlen. Es wird dabei die Substanz in HCl unter Zusatz von K_2OClO_5 gekocht. Diese Methode ist recht gut, erfordert jedoch insofern große Übung, als die verschiedenen Substanzen durch zu vielerlei verschiedene Stoffe durchsetzt sind, z. B. Leim, Fett etc., so daß häufig erst nach stundenlanger Arbeit eine klare Lösung resultiert. Häufig wird man die Arbeit zu früh beenden und erhält dann eine Lösung, in der die Uranreaktion nur zwischen vier bis fünf Zehntel zu erkennen ist.

Es wird daher vom Vf. folgende Methode vorgeschlagen.

Man rührt im Platintiegel 5 g mit soviel Natronlauge an, bis ein steifer Brei entsteht, wischt den Rührstock mit Papier ab und wirft dies in den Tiegel. Danach wird verascht und mit Salpeter und Soda geschmolzen, in Salpetersäure gelöst und auf 500 ccm verdünnt. Die Schmelzung mit Salpeter ist durchaus nötig, da die Knochenmehle von Leimfabriken, die nach dem Salzsäureverfahren arbeiten, zweibasiches Salz enthalten, gegen 2—5 p. c. Die Veraschung des feuchten Materiales geht rasch und ohne Verlust von statt, viel bequemer, als die Veraschung des stäubenden Mehles. (Rep. anal. Chem. 3. 61—62. 15. Febr. Wilhelmsburg bei Harzburg.)

H. v. Ollech und B. Tollens, *Über das Verhalten von Phosphaten zu Citronensäurelösungen*. Die Vff. leiten aus den Ergebnissen mehrerer Versuchsreihen folgende Resultate ab.

Zur Phosphorsäurebestimmung muß man, wie P. WAGNER vorschreibt, die Magnesiainmixtur tropfenweise und unter Umrühren zusetzen und allzu großen Überschuß vermeiden. Aus den Lösungen, welche $\frac{1}{5}$ und 1 p. c. Citronensäure enthalten, kann dann die Phosphorsäure direkt mit Molybdänlösung gefällt werden. $\frac{1}{5}$ prozentige und $\frac{1}{4}$ prozentige Lösungen von Citronensäure lösen aus verschiedenen Phosphaten um so mehr Phosphorsäure, je feiner verteilt die Phosphate sind. Die $\frac{1}{4}$ prozentige Lösung ist der schwächeren vorzuziehen, weil sie größere Proben Phosphate zuläßt und genauere analytische Zahlen giebt. Die durch $\frac{1}{4}$ prozentige Citronensäure geköste Phosphorsäure steht derjenigen Menge nahe, welche im Laufe des Jahres den Pflanzen aus den Phosphaten zugänglich ist, wenigstens stimmen die mit Citronensäure erhaltenen Resultate mit der notorisch guten Wirkung mancher Phosphate im Boden überein. Citronensäure ist wie die Citrate etc. ein konventionelles Reagens, dessen Anwendung durch Übereinkunft festgesetzt werden muß. Die Vorschrift zur Anwendung wäre folgende:

Von der auf richtige Weise genommenen Durchschnittsprobe der Phosphate werden 5 g abgewogen und in einem Porzellanmörser unter gelindem Drücken ohne weitere gewaltsame Zerkleinerung mit 400 ccm $\frac{1}{4}$ prozentiger Citronensäurelösung angerieben und in eine 500 ccm-Flasche gespült. Man läßt unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur (17—20°C.) eine Stunde lang digerieren, füllt dann mit Wasser zur Marke auf, schüttelt, filtriert durch ein trocknes Sternfilter in eine trockne Flasche und benutzt 100 ccm des Filtrates (entsprechend 1 g Phosphat) zu jeder Bestimmung. Je nach der Menge der vorhandenen Phosphorsäure fällt man dann mit 70—150 oder mehr Kubikzentimetern Molybdänlösung der gebräuchlichen Konzentration, filtriert, wäscht, löst in Ammoniak, fällt mit Magnesiainmixtur etc. (Journ. f. Landwirtsch. 30. 519; SCHEIBL. N. Z. f. R.-Z.-Ind. 10. 35—43.)

F. Salfeld, *Über die Dauer der spektralanalytischen Reaktion von Kohlenoxyd*. In einem Falle von Kohlenoxydvergiftung, bei welchem die betreffenden Personen noch 19 Stunden, nachdem sie als anscheinend tot aufgefunden worden waren, wieder ins Leben zurückgerufen wurden, konnte Vf. in dem Aderlaßblute sowohl auf chemischem Wege, wie auch mittels Spektralapparat das Kohlenoxyd nachweisen. Nach zwei Tagen erhielt er die Binde, mit welcher die Wunde eines der Patienten verbunden gewesen war; auch in diesem trocknen Blute befand sich deutlich Kohlenoxyd. Nach 14 Tagen und nach vier Wochen wurden nach der Reduktion des Blutes mit Schwefelammon noch immer zwei Linien vor dem Spektralapparate wahrgenommen. Erst nach zwei Monaten entstand nur eine Linie, das Kohlenoxyd war verschwunden. Diese verhältnismäßig lange Haltbarkeit des Kohlenoxydes im Blute dürfte ein allgemeineres Interesse beanspruchen. (Rep. anal. Chem. 3. 35—36. 1. Febr.)

Ed. Landrin, *Über die Analyse der Puzzolane und ein rasches Verfahren zur Bestimmung ihrer hydraulischen Eigenschaften*. (C. r. 96. 491—94. [19.*] Febr.)

A. Hanssen, *Studien über den chemischen Nachweis fremder Fette im Butterfette*. Auf grund zahlreicher vergleichender Untersuchungen kommt Vf. betreffs der verschiedenen Methoden zu folgenden Schlüssen:

1. Die Schmelzpunktsbestimmungen sind als Vorprüfungen bei der Untersuchung der Fette sehr empfehlenswert.

2. Die Elementaranalyse der Fette giebt keinerlei Aufschluss, ob Verfälschung stattgefunden oder nicht.

3. Butterfett ist gegen Wärme sehr beständig, und lassen sich demnach mittels der HEHNER'schen Methode noch Verfälschungen nachweisen, wenn das Fett nicht augenscheinlich teils für stark verbrannt erklärt werden muß; die beim stärkeren Erhitzen eintretende Zersetzung beschränkt sich grösstenteils auf die Glyceride der nicht flüchtigen Säuren.

4. Beim Verseifen der Butter nach HEHNER tritt keine nachweisbare Verflüchtigung von Estern ein; ebenso tritt kein Verlust von flüchtigen Fettsäuren bei ihrer direkten Verseifung in alkoholischer Lösung auf.

5. Um Verfälschungen im Butterfette nachzuweisen, ist die Methode von REICHERT, resp. MEISSL die sicherste, in zweiter Linie die von KOETTSTORFER.

6. Nach der vergleichenden Prüfung der einzelnen Methoden ist die HEHNER'sche Mittelzahl 87,50 p. c. gleich der von KOETTSTORFER angenommenen 227 und gleich der von REICHERT (MEISSL) 28,8. Nach KOETTSTORFER, 221,5 als niedrigstes Grenzwert, muß Butterfett mit 90 p. c. unlöslichen Fettsäuren vorkommen.

7. Das Auswaschen der nicht flüchtigen Säuren ist nicht zu übertreiben, und scheinen 31 Waschwasser für 2,0 bis 2,5 Substanz in dem Mafse am geeignetsten zu sein, als grofse Fehlerquellen durch Nichtauswaschung von flüchtigen Säuren und Entfernung von anderen in viel Wasser löslichen Produkten nicht entstehen können.

Gleichzeitig konstatiert Vf. in Übereinstimmung mit anderen Autoren, daß Butterfett unter Umständen mehr feste Fettsäuren enthalten könne, als ursprünglich von HEHNER angenommen worden sind, reines Butterfett könne bis zu 90 p. c. unlösliche Fettsäuren enthalten. (Pharm. C.-H. 24. 98—99. 1. März.)

H. Hager, Prüfung des Copaivabalsams. Der dickflüssige Copaivabalsam, wie er in Deutschland officinell ist, zeigt ein besonderes Verhalten gegen 90 prozentigen Weingeist, durch welches nicht nur seine gute Beschaffenheit, sondern auch fast jede der möglichen Verfälschungen erkannt werden kann.

Der dickflüssige Maracaibobalsam giebt mit einem und oft mit zwei Volumen des 90 prozent. Weingeistes eine klare Mischung. Setzt man derselben zwei oder drei weitere Volume desselben Weingeistes hinzu, so erscheint nach dem Umschütteln die Mischung sehr trübe, bis fast milchig trübe.

Wird nun ein zu prüfender Balsam mit $1\frac{1}{2}$ Vol. Weingeist von 90 p. c. gemischt, so muß eine klare Lösung resultieren. Ist sie trübe, so können als Verfälschungen vorliegen: Harzöl, Kolofon, Gurjunbalsam, fettes Öl.

Fällt die Mischung klar aus, so verdünnt man sie mit ihrem gleichen oder andert-halb-fachen Volum 90 prozent. Weingeiste. Echter Balsam muß sehr trübe dadurch werden, wird er aber nicht trübe oder nur soweit trübe, daß die Durchsichtigkeit in der 1 cm dicken Schicht nicht gehindert ist, die Mischung also unbedeutend trübe erscheint, so liegen Verunreinigungen mit Ricinusöl, Terpentin oder Terpentinöl vor. Nur Sassafrasöl stört das Verhalten des Copaivabalsams gegen 90 prozentigen Weingeist in keiner Weise.

Ein ziemlich ähnliches Verhalten zeigt der Perubalsam gegen 90 p. c. Weingeist, so daß sich auf diese Eigenschaft ein kurzes Prüfungsverfahren für Perubalsam aufstellen läßt, wie Vf. dies im Kommentar zur Pharmakopöe näher ausführen wird. (Pharm. C.-H. 24. 108—9. 8. März.)

Kleine Mitteilungen.

Chemisch reine, mit Salz- und Flußsäure ausgewaschene Filter liefert die Papierfabrik von CARL SCHLEICHER und SCHÜLL in Düren, Westfalen, als Neuheit. Der Aschengehalt beträgt nach den übereinstimmenden Analysen von FRESSENIUS und CASPARY von je einem Filter:

von $5\frac{1}{2}$,	7	9	11	$12\frac{1}{2}$,	15 cm Durchm.
0,00004	0,00007	0,00011	0,00017	0,00021	0,00025 g,

und die Preise stellen sich wie folgt:

	$5\frac{1}{2}$,	7	9	11	$12\frac{1}{2}$,	15 cm Durchm.
per 1000 St. à	15	16	24	29	32	38 M.

Über die Genauigkeit der mit dem Quecksilberthermometer ausgeführten Messungen, von J. M. CRAFTS. Die Genauigkeit der Messungen mit einem Quecksilberthermometer wird verringert durch Änderungen im Widerstande in der Kapillarröhre, durch Änderungen des Barometerstandes, kleine Fehler in der Kalibrierung und die Schwierigkeit, das ganze Thermometer genau auf die richtige Temperatur zu bringen. Von noch größerem Einflusse ist indes die Erniedrigung des Nullpunktes nach längerem Erhitzen auf höhere Temperatur und das dann folgende langsame Steigen desselben. Man kann indes die Verschiebung des Nullpunktes verhindern, wenn man die Thermometer längere Zeit auf eine Temperatur erhitzt, welche höher ist, als diejenige, bei welcher sie später gebraucht werden sollen. Zu diesem Zwecke wird empfohlen, die Thermometer, welche im Laboratorium gebraucht werden sollen, 7–10 Tage lang im Quecksilberdampfe, und Thermometer, welche nur für niedere Temperaturen gebraucht werden sollen, wie die zur Messung der Temperatur der Luft etc., 3–4 Tage lang in Wasserdampf zu erhitzen. Bei dieser Operation müssen die Thermometer in dünne Metallgefäße eingesetzt werden, um sie vor der Wirkung des Wasser- und Quecksilberdampfes zu schützen. (C. r. 95. 910; Chem. Ind. 6. 13.)

Über die Bestimmung des Entflammungspunktes von Petroleum, von F. A. ABEL. Nach einem geschichtlichen Überblick über die früher gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung der Entflammungstemperatur erläutert der Vf. den von ihm zu diesem Zweck konstruierten Apparat und die Abänderungen, welche derselbe in Deutschland erfahren hat. Von besonderem Interesse sind die Angaben, welche er über den Einfluß des Luftdruckes und der Lufttemperatur auf den Entflammungspunkt macht. Es war zuerst in Deutschland beobachtet worden, daß der „Abel-Test“ eines Petroleums um so niedriger gefunden wird, je geringer der Luftdruck ist. Infolge dessen muß behufs gleichmäßiger Beurteilung der an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten untersuchten Petroleumproben an dem gefundenen Abel-Test eine vom Barometerstand abhängige Korrektur angebracht werden. Diese Korrektur beträgt nach den deutschen Versuchen $1,6^{\circ}\text{F.}$ für je 1 Zoll engl. Zu ähnlichen Resultaten ist auch REDWOOD gelangt, welcher die Differenz im Entflammungspunkt für 1 Zoll Barometerunterschied zu ca. 2°F. fand. Bei seinen in der Schweiz angestellten Beobachtungen zeigte es sich jedoch, daß bei rascher Änderung des Luftdruckes der Entflammungspunkt des Petroleums nicht sogleich die entsprechende Veränderung erleidet, sondern daß dazu eine gewisse Zeit erforderlich ist. Ebenso merkwürdig ist der Einfluß hoher Lufttemperaturen auf den Entflammungspunkt. Es war ein Fall konstatiert worden, daß Petroleum, welches in England den gesetzlichen Abel-Test gezeigt hatte, nach seinem Transport nach Indien einen erheblich niedrigeren Entflammungspunkt besaß. Vf. stellte deshalb Versuche mit Petroleum an, welches längere Zeit auf verschiedene höhere Temperaturen erhitzt war. In allen Fällen war der Entflammungspunkt nach der Erhitzung niedriger als zuvor. Die Differenz betrug unter Umständen mehrere Grade. Um den ursprünglichen Entflammungspunkt wieder herzustellen, genügte es nicht, das Öl einige Stunden mit Eis abzukühlen, es mußte diese Abkühlung vielmehr mehrere Tage fortgesetzt werden, bis das Petroleum wieder seinen normalen Zustand erlangt hatte. Eine Erklärung dieser merkwürdigen Thatsachen vermag der Vf. noch nicht zu geben, stellt jedoch weitere Versuche darüber in Aussicht. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1882. 471. d. Chem. Ind.)

Molekularstruktur und Leitungsfähigkeit der Metalle, von KALISCHER. Der natürliche Zustand der meisten Metalle ist der krystallisierte oder krystallinische, welcher ihnen durch mechanische Einwirkung, z. B. durch Druck oder Zug, den einen leicht, den anderen schwer, einigen vielleicht gar nicht genommen werden kann. So werden durch Auswalzen unkrystallinisch: Zink, Stahl, Silber, Gold, Nickel, Aluminium und Magnesium. Nur zum Teil verliert dabei die krystallinische Struktur das Kadmium. Gewalztes Kupfer ist bei der Dicke von 0,3 mm noch krystallinisch, wird aber bei der Dicke von 0,08 mm unkrystallinisch. Krystallinisch bleiben beim Auswalzen: Zinn, Eisen, Blei, Platin, Neusilber, meist auch Messing und Tombak. Gezogene Drähte sind an und für sich unkrystallinisch; nur Kadmiumdraht scheint die krystallinische Struktur nicht ganz aufzugeben.

Durch hinreichende Erwärmung erhalten die meisten Metalle die durch mechanische Einwirkung ganz oder zum Teil verlorene krystallinische Struktur zurück. Gewalztes Zink wird bei einer Temperatur von über 150° , gewalztes Silber und Gold bei der Rotglühhitze wieder krystallinisch. Dasselbe findet bei sehr dünnen und darum unkrystallinischen Kupferblechen statt. Bei solchen Metallen, die, wie Kadmium und Neusilber, durch das Auswalzen ihre krystallinische Struktur nicht völlig verlieren, wird dieselbe durch Erwärmen deutlicher. Die unkrystallinischen Drähte von Platin, Gold und Silber werden in der Rotglühhitze krystallinisch, Zink- und Kadmiumdrähte schon bei geringerer Erwärmung. Kupfer- und Messingdrähte werden zwar auch in der Glühhitze nicht krystallinisch, aber sie zeigen doch eine veränderte Struktur, Eisen- und Stahl-drähte dagegen bleiben auch beim Glühen unkrystallinisch.

Aus der durch Erwärmung herbeigeführten krystallinischen Struktur der Drähte einiger

Metalle erklärt sich mindestens zum Teil die größere elektrische Leitungsfähigkeit derselben, die sie durch Glühen erlangen. Nach SIEMENS verhalten sich die elektrischen Leitungsfähigkeiten harter und ausgeglühter Drähte von Platin wie 100 : 100,3; von Silber wie 100 : 110; von Kupfer wie 100 : 106; von Messing wie 100 : 118. Nach MATTHIESSEN erhöht sich die Leitungsfähigkeit durch Ausglühen bei Silber um 6—10 p. c., bei Gold um 1,3 p. c., bei Kupfer um 2,2 p. c. Die Leitungsfähigkeit des auf 300° erwärmten und dadurch krystallinisch gewordenen Zinkdrahtes ist nach dem Vf. um etwa 3 p. c. größer als die des gewöhnlichen Drahtes; für Kadmiמדrähte fand derselbe bei einer Erwärmung von 150—250° eine Zunahme der Leitungsfähigkeit von etwa 0,17 p. c. (Pol. Not. 38. 75—76.)

Herstellung versierter und bemalter Spiegel, von GÄTSCHENBERGER. Die gewünschte Verzierung wird mittels Glasflufs auf der Belegseite des geschliffenen und polierten Glases mit einem Pinsel aufgezeichnet oder für geringere Zwecke auch schabloniert. Durch Erhitzen in dem bekannten Brennofen der Glasmaler wird abdann die Zeichnung, resp. der aufgetragene Glasflufs fixiert, wobei eine besondere Kunstfertigkeit zu beobachten ist, um die Erhitzung so langsam und stetig vor sich gehen zu lassen, daß das Glas sich dabei nicht werfen, oder dessen Politur notleiden kann, weil dadurch die Haupteigenschaften eines Spiegels selbstverständlich verscherzt werden würden. Nach stattgehabter Belegung des Glases erscheint alsdann die Verzierung auf der Gesichtseite im Vergleiche zu dem Silberglanze des Spiegels wie Mattsilber in poliertem Silber. In gleicher Weise läßt sich auch die Glasmalerei zur Verzierung der Spiegel in Anwendung bringen, wobei außer dem bezüglich des Brennens bereits Gesagten nur noch zu beobachten ist, daß einzelne Metallfarben bei der Belegung, resp. Versilberung des Glases mittels salpetersaurem Silber eine andere Farbe annehmen. Die Malerei, ebenfalls hinten aufgetragen, erscheint durch die reflektierende Belegung auf der Gesichtseite des Spiegels fast ebenso brillant wie an einem Kirchenfenster. (Bayer. Ind.- u. Gewerbebl. 1882. 380; Pol. Not. 38. 76.)

Wird durch Verbrennung von Kohle bei hoher Temperatur Kohlensäure- oder Kohlenoxydgasbildung befördert? von LEDEBUR. Wenn ein kohlenstoffhaltiger Brennstoff verbrannt wird, so spricht man von einer vollständigen Verbrennung, wenn die Verbrennungsgase keine brennbaren Bestandteile mehr enthalten, also aus Kohlensäure, Stickstoff und Wasserdampf bestehen. Diese vollständige Verbrennung kann nur bei einem Überschusse von Sauerstoff erreicht werden und wird durch eine hohe Temperatur im Verbrennungsraume befördert; je höher die letztere ist, ein desto geringerer Überschuß genügt im allgemeinen, die Verbrennung herbeizuführen. Diese im ganzen als richtig anzuerkennende Thatsache hat zu einem sehr verbreiteten Trugschlusse Veranlassung gegeben, daß nämlich hohe Temperatur ganz allgemein die Entstehung von Kohlensäure, niedrige Temperatur die Bildung von Kohlenoxyd befördert. Der erste Teil dieses Schlusses ist indes nur in dem Falle richtig, wo ein Sauerstoffüberschuß vorhanden ist, der zweite Teil bezüglich der Kohlenoxydgasbildung ist vollständig falsch.

Hohe Temperatur befördert die chemische Vereinigung von Kohle und Sauerstoff. Dieser Erfahrungssatz läßt eigentlich schon die Folgerung zu, daß, wenn die ausreichende Menge beider Körper zugegen ist, auch die hohe Temperatur die Bildung von Kohlenoxyd befördern müsse.

Das sind keineswegs rein theoretische Erwägungen, sondern Beobachtungen, die sich täglich anstellen lassen. STÖCKMANN fand z. B. bei einem kalt gehenden Generator 16 p. c. CO neben 12 p. c. CO₂, bei heiß gehenden 22 p. c. CO neben 7 p. c. CO₂. Ein ähnlicher Vorgang zeigt sich bei der Darstellung von Wassergas, wie aus den verschiedenen Mittheilungen von BUNTE über diesen Prozeß hervorgeht; je länger derselbe fortgesetzt wird, je mehr also der Generator abgekühlt wird, desto reichlicher wird die Kohlensäurebildung.

Ganz ähnliche Vorgänge finden im Gestelle eines Eisenhobofens statt; auch hier läßt sich beobachten, daß, je höher die Temperatur ist, desto rascher und vollständiger der freie Sauerstoff nicht nur verschwindet, sondern mit Kohle sich zu Kohlenoxyd verbindet. Daher befördert Wind-erhitzung die Entstehung von Kohlenoxyd im Eisenhobofen. Wäre die gegenteilige Ansicht richtig, so könnte bei der stark oxydierenden Eigenschaft der Kohlensäure in hoher Temperatur heißer Wind nicht so, wie es wirklich der Fall ist, die Entstehung silicium- oder manganreicher Roheisensorten erleichtern.

Überzeugender noch als diese Erwägungen dürfte ein Versuch des Vf's., in welchem Kohlen bei verschiedenen Temperaturen im Luftstrome geglüht und die Verbrennungsprodukte untersucht wurden, die Richtigkeit der Beobachtung vor Augen führen, daß bei Verbrennung in niedriger Temperatur Kohlensäure, in hoher Temperatur Kohlenoxyd entsteht.

Bei diesen Versuchen wurde, mit einer für Schlußfolgerungen auf die Praxis der Feuerungen etc. genügenden Genauigkeit und unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln, aus einem Gasometer mit atmosphärischer Luft ein an der Skala abgelesenes Volum von etwa 1 l durch ein Verbrennungsrohr mit glühenden Holzkohlenstücken bei verschiedenen Temperaturen hindurchgeführt. Das durch Gas erhitzte Verbrennungsrohr war für Kirschrotglut von Glas und wurde für Gelbglut mit einem Porzellanrohre vertauscht. Hinter diesem Verbrennungsrohre befand sich

ein Kaliapparat zur Bestimmung der Kohlensäure und dahinter zur direkten Bestimmung des Kohlenoxydes noch ein Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd und ein zweiter Kaliapparat.

Der Gehalt an Kohlensäure und Kohlenoxyd variierte bei verschiedenen Temperaturen in folgender, definitiv entscheidender Weise:

		Kohlensäure	Kohlenoxyd
1. Unter Zinkschmelzhitze	ca. 350° C.	78,6 p. c.	21,4 p. c.
2. Bei Zinkschmelzhitze	ca. 440° C.	72,4 "	27,6 "
3. Noch dunkle Rotglut	ca. 520° C.	71,4 "	28,6 "
4. Anfangende Kirschrotglut	ca. 700° C.	62,6 "	37,4 "
5. Gelbglut	ca. 1100° C.	1,3 "	98,7 "

(„Stahl und Eisen“ 2. 356; Österr. Ztschr. 81. 122—23.)

Feuerfeste Asbestfarbe zum Schutze von Holzgebäuden, von JUL. KOTHE (D. P.). 30 Th. Asbesttaub, 20 Th. Thon werden innig gemischt, mit 30 Th. Wasser, 10 Th. Borax und 10 Th. Wasserglas eine Zeit lang erwärmt und dann gemahlen, wobei eine Farbe zugesetzt werden kann. (Chem. Ind. 6. 74.)

Säurebeständiger Kitt, von H. FLEMMING. Ein für manche Verhältnisse sehr geeigneter Kitt, welcher gegen Chlorgas und Säuredämpfe widerstandsfähig ist, wird erhalten, wenn man die dickflüssigen Rückstände der Glycerindestillation mit 3 Gewthl. geseibtem trocknen Thon zu einer plastischen Masse vermengt. Bei einem Versuche blieb der Kitt unter stundenlanger, direkter Einwirkung von trockenem Chlorgas ganz unverändert und verlor auch seine plastischen Eigenschaften nicht. Der Glyceringehalt des Gemenges verhindert ein Austrocknen bei der Temperatur, welche Chlorentwickelungsapparate und Salzsäurekondensationen gewöhnlich haben. Nicht anwendbar ist der Kitt da, wo er atmosphärischen Einflüssen ausgesetzt ist, weil das Glycerin durch die Niederschläge ausgezogen wird. Man bereite ihn stets frisch, da er beim Lagern aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. (Pol. Journ.; Pol. Notizbl. 38. 78.)

Die japanische Lackindustrie, von J. J. QUIN. Zuverlässige Angaben über die japanische Lackfabrikation sind äußerst schwer zu erhalten, da der größte Teil der von dieser Industrie lebenden Arbeiter entweder völlig ungebildet oder nur mit dem speziellen Zweige der Fabrikation bekannt ist, in welchem er von Jugend auf thätig war. So wußte z. B. ein höchst intelligenter Fabrikant, der früher selbst in Goldlack gearbeitet hatte, von der Behandlung und dem Anzapfen der Lackbäume nicht das Geringste, und sein Meister, der ein äußerst geschickter Künstler war, kannte nicht einmal die Namen der Gegenstände, die er täglich bei seiner Arbeit brauchte.

Das Alter der Lackierkunst wird von den Japanesen verschieden angegeben; einige verlegen die Erfindung in das Jahr 724 n. Chr., andere in das Jahr 889 oder 900, doch scheint bis zum Jahre 1290 das Verfahren noch ein ziemlich primitives gewesen zu sein. Erst von dem letztgenannten Zeitpunkte ab entwickelte sich die Industrie stetig, bis sie schließlich den gegenwärtigen Grad der Vollkommenheit erreichte.

Es ist bisweilen behauptet worden, daß die von den alten Japanesen ausgeübte Kunst des Lackierens heute zu Tage fast völlig verloren gegangen sei. Wie weit diese Behauptung zutrifft, muß dahingestellt bleiben, doch steht fest, daß die in neuerer Zeit zu geradezu auffallend billigen Preisen in den Handel gebrachten japanesischen Lackwaren namentlich hinsichtlich ihrer Dauerhaftigkeit mit den Erzeugnissen früherer Generationen keinen Vergleich aushalten.

Der japanische Lackbaum *Rhus vernicifera* kommt sowohl auf der Hauptinsel, als auch auf Kiushin und Shikoku vor, gedeiht aber vorzugsweise nur in den von Tokio nördlich gelegenen Strichen. Seit früherer Zeit ist seine Kultur von der Regierung auf jede Weise gefördert und unterstützt worden. Der Lackbaum erreicht, wenn er aus dem Samen gezogen und im ersten Jahre verpflanzt wird, nach zehn Jahren durchschnittlich eine Höhe von 3 m, eine Dicke von 6—8 cm und liefert alsdann eine Ausbeute von annähernd 100 g Lack. Wird er aber aus den Wurzeln junger starker Bäume aufgezogen, so entwickelt er sich bedeutend kräftiger, und unter gleich günstigen Umständen ist dann sein Ertrag an Lack noch einhalbmal so stark. Düngung trägt viel zur Verbesserung des Baumes bei, ist aber trotzdem nicht üblich.

Neuerdings hat man vielfach die Lackbäume ausgerodet, um an ihrer Stelle Feldfrüchte und Maulbeerbäume, die einen weit größeren Vorteil abwerfen, anzupflanzen. Nichtsdestoweniger ist die Zahl der Lackbäume immer noch eine ganz enorme, was schon daraus hervorgeht, daß die Provinz Yechizen allein jedes Jahr 1500 „Zapfer“ aussendet, deren jeder 1000 zehnjährige Bäume anzapft. Um einer Erschöpfung der Zufuhr vorzubeugen, sowie im Hinblick auf das rapide Steigen der Lackpreise (ein zehnjähriger Baum wird jetzt um 500 p. c. teurer bezahlt als vor

(fünf Jahren) haben sich seit kurzem mehrere Gesellschaften gebildet, die großartige Anpflanzungen von Lackbäumen ins Werk setzen wollen.

In der Regel wird der Lackbaum in seinem zehnten Jahre angezapft, doch kommt es bisweilen vor, daß schon drei- oder vierjährige Bäume zur Lackgewinnung benutzt werden. Den besten Lack erhält man aber von 100- bis 200 jährigen Bäumen. Die Operation des Anzapfens beginnt zu Anfang Juni und ist im September beendet. Jeder Zapfer erhält für diese Zeit 1000 zehnjährige Bäume zugewiesen, oder entsprechend weniger, wenn die Bäume älter und größer sind.

Von der Wurzel ausgehend und allmählich immer höher steigend, versieht der Zapfer den ganzen Baumstamm mit einer bestimmten Anzahl tiefer Einschnitte, deren er im ganzen über 30 anbringt. Ältere Bäume werden bis in die Zweige hinein mit Schnitten versehen. Der ausgeschwitzte Saft wird (je nachdem er vom Stamme oder von den Zweigen herrührt) als Rohlack oder Zweiglack unterschieden, welche beiden Lacke ihrerseits wieder nach der Lage der Schnitte in Unterarten zerfallen. Die Operation ist für den Baum tödlich. Bisweilen werden die Bäume noch auf zwei oder mehr Jahre dadurch erhalten, daß man ihnen nur die Hälfte der Schnitte beibringt. In diesem Falle ist aber der Saft der späteren Jahre von geringerer Qualität.

Geschickte Arbeiter können es während einer Saison auf $4\frac{1}{2}$ Fafs = 18 Gallonen (a 4 l) Lack bringen. Der Preis des Lackes beträgt pro Fafs 90—100 Yen = ca. 260 M. Sobald der Saft abgezogen ist, wird der erschöpfte Baum, der übrigens das Eigentum des Verkäufers bleibt, gefällt und als Brennmaterial oder zu Bauzwecken verwendet. In den nördlichen Provinzen sind alte und große Bäume noch in beträchtlicher Menge anzutreffen. Dieselben werden wegen ihrer Beeren kultiviert, aus denen das Wachs für die japanischen Lichte gewonnen wird.

In früheren Jahren war die Wachsproduktion eine sehr blühende und bei weitem rentabler, als die Fabrikation von Lack. Noch bis zum Jahre 1868 wurde jeder für die Wachsgewinnung bestimmte Baum offiziell gebucht, und der Eigentümer hatte nicht das Recht, denselben in irgend einer Weise zu verstümmeln, ja, nicht einmal der Stumpf eines abgestorbenen Baumes durfte ohne obrigkeitliche Erlaubnis entfernt werden.

Seit Einführung des Petroleums hat die Wachsindustrie naturgemäß sehr verloren; alle Beschränkungen hinsichtlich des freien Verkaufes der Bäume fielen, und die Folge war, daß sich die Zahl der alten schönen Bäume von Tag zu Tag rasch verminderte.

Was die Holzarten anlangt, die in der Lackwarenfabrikation Verwendung finden, so ist es selbstverständlich, daß das Material für den bestimmten Zweck sorgfältig ausgesucht wird. So wählt man z. B. zu Theebüchsen und ähnlichen Artikeln ein möglichst geruchloses Holz, zu Schnitzwaren ein solches, das nicht leicht splittert, zu Kasten eines, das sich nicht wirft etc. Erwähnenswert dürfte es sein, daß auch die Degenscheiden in Japan aus lackiertem Holze hergestellt werden.

Um den Saft, wie er vom Baume kommt, auf Lack zu verarbeiten, wird zunächst jede Sorte für sich, also z. B. Rohlack vom Zweiglack etc. getrennt, einem Mischprozesse unterworfen. Die Mischung wird in großen Fässern vorgenommen und hat den Zweck, den oft recht ungleichen Saft homogener zu machen.

Nach dem Umrühren bleibt der Saft acht bis zehn Tage stehen, worauf die obere Schicht, die etwa 70 p. c. ausmacht, abgehoben und filtriert wird. Dieselbe dient für die feineren Lackarbeiten, während der Rest zu geringerer Ware benutzt wird.

Es folgt nun eine Operation, die von allergrößter Wichtigkeit ist: die Entfernung des Wassers.

Um diesen Zweck völlig zu erreichen, wird der in großen, flachen, hölzernen Schalen befindliche Saft längere Zeit an die Sonne gestellt und dabei öfters umgeschüttelt. Dies allein genügt aber noch nicht, und können die letzten Spuren des Wassers nur dadurch ausgetrieben werden, daß man von Zeit zu Zeit, in der Regel dreimal am Tage, eine kleine, etwa 1 p. c. betragende Quantität Wasser einrührt.

Bei Anwendung dieses Kunstgriffes ist die Operation in zwei bis drei Tagen beendet. Ältere Lacke werden statt mit Wasser mit frischem Lacke und eventuell auch mit Alkohol vermischt. Einzig und allein auf diese Weise gelingt es, das Wasser vollständig zu beseitigen und gut trocknende Lacke zu erhalten.

Wasserhaltig besitzt der Lack die Farbe und Konsistenz des Rahms. Wird er aber nur einige Tage an die Sonne gestellt, ohne mit Wasser versetzt zu werden, so färbt er sich tief schwarz und wird durchscheinend oder gar durchsichtig, wovon man sich leicht überzeugt, wenn man ihn auf eine weiße Fläche aufträgt. In diesem Zustande trocknet der Lack nicht mehr, selbst nicht nach monatelangem Stehen im warmen Raume. Wird er nun aber mit ein wenig Wasser vermischt, so verliert er sofort die schwarze Farbe und nimmt wieder seine alte, jetzt indessen etwas dunklere Rahmfarbe an.

Nach Abdunsten des Wassers kann so behandelter Lack wie der gewöhnliche benutzt werden; er läßt sich dann ohne Mühe trocknen und erhält bei dieser Operation die frühere schwarze Farbe wieder.

Es muß übrigens hervorgehoben werden, daß der sogen. Transparentlack nach seiner Applikation dem Auge schwarz erscheint, und daß es anhaltenden Abreibens und Polierens bedarf, um ihm die schöne und glänzende Oberfläche zu geben, die ihn vor allen anderen Lacksorten auszeichnet. Sollte es jemals gelingen, den Lack völlig klar und farblos herzustellen, ohne ihm seine übrigen wertvollen Eigenschaften zu rauben, so wäre die Lackierkunst damit um einen entscheidenden Schritt vorwärts gebracht. Von Lacken und Lackmischungen sind eine große Zahl im Gebrauche, doch mögen hier nur solche Erwähnung finden, die von ganz besonderem Interesse sind.

Ki-urushi. Rohlack. Seiner Gewinnung wurde schon oben gedacht. Er bildet die Grundlage fast aller Lackmischungen.

Seshime. Zweiglack. Für gewöhnlich wird unter diesem Namen ein wechselndes Gemenge von verschiedenen Lacken (Rohlack, Zweiglack etc.) verkauft, welches mit Seenesselgallerte und fein geriebenen süßen Kartoffeln vermischt und mit Ruß gefärbt ist. Vor der Revolution im Jahre 1868 wurde ein Zweiglack von vorzüglicher Qualität aus den Sprößlingen gewonnen, die alljährlich aus den Wurzeln der gefällten Bäume emporschießen. Dieser Lack mußte damals der Regierung als eine Steuer abgeliefert werden; später hat sich der Gebrauch verloren.

Bo-urushi. Schwarzlack. Zu seiner Darstellung wird Roh- oder Zweiglack mit etwa 5 p. c. Haguro (die Farbe, deren sich die japanischen Frauen zum Färben ihrer Zähne bedienen) versetzt, das Ganze an die Sonne gestellt und so lange umgerührt, bis es eine tiefschwarze Farbe angenommen hat.

Nutritate urushi. Ein Gemisch von Rohlack mit ein wenig Terpentin und Tomidzu, d. i. eisenhaltiges Schleifsteinwasser von solchen Schleifsteinen, auf denen stählerne Klingen geschliffen sind, dient für den letzten Anstrich billiger Lackwaren, die keine Politur erhalten.

Shu-urushi. Zinnoberlack. Wird durch Vermischen von Transparent- oder Rohlack mit Ye-Öl, dem Öle von Perilla oeymoides, bereitet und nur für rote oder überhaupt gefärbte Lacke benutzt. Der Lack erfordert keine Politur, und geschieht der Farbezusatz erst unmittelbar vor dem Gebrauche.

Nashiji-urushi oder *Suki-urushi. Transparentlack.* Der feinste Rohlack alter Bäume. Dient in Vermischung mit Gold-, Silber- und Zinnpulver zur Herstellung von Gold- und Silberlack. Er enthält häufig einen gewissen Zusatz von Gummigutt, der ihm eine schöne gelbe Farbe verleiht.

Shita-maki-urushi. Untergrundlack. Ein Gemisch gleicher Gewichtsteile von Zweiglack und rotem Eisenoxyd.

Ke-uchi-urushi. Dieselbe Mischung, die aber vor dem Gebrauche sechs Monate gestanden hat und dadurch so dickflüssig geworden ist, daß man mit ihr die allerfeinsten Linien ausziehen kann.

Seshime-nobe-urushi. Zweiglack, der durch Kampherzusatz dünnflüssig gemacht ist.

(Schluß folgt.)

Inhalt: Abel, F. A., Bestimm. des Entflammungspunktes des Petroleums 262. — Berthelot, Bildungswärme der Chromsäure 241. — Blake, J., Giftigkeit von Metallsalzen 246. — Carles, H., Best. des Jodkaliums 249. — Crafts, J. M., Messungen mit dem Quecksilberthermometer 262. — Ewald, Salzsäures Leucin im Magensaft 246. — Flemming, H., Säurebeständiger Kitt 264. — Gätschenberger, Herst. verzerrter und bemalter Spiegel 263. — Hager, H., Prüfung des Copaivabalsams 261. — Hallock, H. P., Best. des Schwefelwasserstoffes im Leuchtgas 248. — Hanssen, A., Nachw. von fremdem Fett im Butterfette 260. — Harvey, J. W. Ch., Prüfung von Chlorkalk 249. — Kalischer, Molekularstruktur und Leitungsfähigkeit der Metalle 262. — Koninck, O. de, und Pinet, Physiol. Wirkung des Picolins 246. — Kothe, J., Feuerfeste Asbestfarbe 264. — Landrin, E., Puzzolane 260. — Ledebur, Kohlensäure- oder Kohlenoxydgasbildung bei Verbrennung der Kohle 263. — Ollech, H. v., und B. Tollens, Verb. d. Phosphate zu Citronensäurelösungen 260. — Quin, J. J., Japanische Lackindustrie 264. — Raoult, F. M., Teilung der Säuren und Basen innerhalb einer Lösung 244. — Salfeld, F., Dauer der spektralanalyt. Reaktion von Kohlenoxyd 260. — Schleicher, C., und Schüll, Chem. reine, mit Salz- und Flußsäure ausgewaschene Filter 261. — Schmidt-Mülheim, Caseinbildung in der Milch 246; Eiweißkörper der Kuhmilch 246. — Stelling, M., Phosphorsäurebest. in Knochenkohle 260. — Thomas und Guignard, Färbung von Chinarinde mit Ammoniak 247.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6-8 Tabeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postämtern zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

B. Srezniewskij, *Das Verdampfen von Flüssigkeiten*. V. Benzol und Äther. VI. Äthylalkohol. VII. Chloroform. VIII. Schwefelkohlenstoff. (Zurn. rusk. chim. obsch. 14. 483-509. Dez. 1882; C.-Bl. 1883. 34.)

W. N. Hartley, *Homologe Spektre*. Im Juni 1881 hat Vf. Mitteilungen über die ultravioletten Spektren verschiedener Elemente gemacht und dabei die Aufmerksamkeit besonders auf die Ähnlichkeit in der Gruppierung gewisser Linien in den Spektren von Magnesium, Zink und Kadmium, Kupfer und Silber, Eisen, Kobalt und Nickel gelenkt. Es ergab sich daraus mit großer Bestimmtheit, daß die Spektren von Elementen, welche derselben „homologen Reihe“ angehören, auch homologe Gruppen von Linien zeigen. Er sprach sich indes auch dahin aus, daß es zur Zeit hoffnungslos sei, die numerischen Beziehungen zwischen den Wellenlängen verschiedener Gruppen dieser Linien zu bestimmen, bevor nicht die Versuche in größerem Maßstabe wiederholt und die Wellenlängen der Hauptlinien der verschiedenen Elemente berechnet seien. CIAMICIAN hat darauf hingewiesen, daß fast jedes Element in seinem Spektrum eine Zahl feiner Linien besitzt, welche zu der Hauptlinie oder zu den Hauptlinien in derselben Beziehung stehen, wie der Oberton in der Musik zum Grundtone. (Beobachtungen ähnlicher Art sind bereits von LECOQ DE BOISBAUDRAN [70. 130. 337. 358. 378. 393] gemacht worden.) Diese Beobachtungen beziehen sich aber nur auf die sichtbaren Strahlen oder auf eine Oktave des Spektrums; das photographische ultraviolette Spektrum dehnt sich aber auf mehr als zwei Oktaven aus. Für dieses finden sich die Beobachtungen CIAMICIAN's vollkommen bestätigt. Die drei Wasserstofflinien *h*, *F* und *C* ergeben sich als der 32., 27. und 20. Oberton eines Grundtones von der Wellenlänge 0,01313 mm. Es besteht unzweifelhaft eine ähnliche Relation zwischen den Linien in den Spektren des Magnesiums, Zinks, Kadmiums, Aluminiums und denen des Calciums, Strontiums und Bariums, wenn man zwei Oktaven in die Berechnung zieht. Der Grundton scheint stets im Ultrarot zu liegen. Der Vf. hatte ursprünglich die Absicht, eine ausgedehnte Untersuchung über die Konstitution der Spektren der Elemente auszuführen, da es aber scheint, daß LIVEING und DEWAR mit demselben Gegenstande beschäftigt sind, so beschränkt er sich auf Mitteilung der bisher beobachteten Thatsachen. Um die harmonischen Beziehungen der Linien und Liniengruppen zu einer klaren Anschauung zu bringen, ist es nötig, die Linien nach ihrer Schwingungszahl und nicht nach ihrer Wellenlänge zu bezeichnen. Der Vf. hat dies für die Hauptlinien der Spektren des Magnesiums, Kadmiums, Zinks, Kupfers, Silbers, Siliciums, Bors und Aluminiums durchgeführt. Die erhaltenen Resultate führen zu der Annahme, daß Elemente, deren Atomgewichte um eine konstante Größe differieren, und welche ähnlichen chemischen Charakter besitzen, wirklich homolog sind; oder mit anderen Worten, daß sie aus derselben Art Substanz unter verschiedenen Kondensationsverhältnissen bestehen. Die Wahrscheinlichkeit, daß die Grundtöne der einfachen Elemente in dem Ultrarot des Spektrums liegen, wird bedeutend erhöht, seit es ARNEY gelungen ist, diese Region des Spektrums zu photographieren. (Chem. N. 47. 138. London, Chem. Soc.)

George D. Liveing und J. Dewar, Absorption der ultravioletten Strahlen durch verschiedene Substanzen. Zu diesen Versuchen wurden in der Regel als Lichtquelle die Funken eines mit Leidener Flasche versehenen Induktionsapparates benutzt, welcher zwischen Eisenelektroden überschlug. Gelegentlich bestanden die Elektroden auch aus anderen Metallen. Das Spektroskop bestand aus einem einfachen Quarzprisma und die Fernröhre hatten Quarzlinsen. Das Bild des Funkens wurde auf den Spalt des Spektroskops durch eine Quarzlinse erzeugt und die absorbierenden Substanzen befanden sich zwischen dem Spalte und der letzteren Linse. Die Gase wurden in Röhren geschlossen, die an ihrem Ende entweder mit Quarz oder mit Steinsalzplatten verschlossen waren. Für Flüssigkeiten hatte man Zellen mit Quarzwänden. Alle Spektren wurden photographiert.

Chlor in geringer Menge zeigt eine einfache Absorptionsbande von N (3580) bis I (3020). Bei größeren Mengen Chlor nimmt die Breite der Bande zu und zwar an beiden Seiten, doch mehr an der der weniger brechbaren Strahlen. Mit verschiedenen Mengen Chlor wurden Banden beobachtet zwischen H (3968) und 2755; zwischen 4415 und 2665 und zwischen 4650 und 2630. Mit der größtmöglichen Chlormenge konnte die Absorption bis 2550, aber nicht weiter ausgedehnt werden. Bromdampf in geringer Menge absorbiert das Licht in der Gegend von L (3820) und ist vollkommen durchsichtig darüber hinaus. Bei größeren Mengen dehnt sich die Absorption von L bis P (3360) aus und zu gleicher Zeit tritt eine mit der Brommenge allmählich steigende Absorption an dem brechbarsten Ende des Spektrums von etwa 2500 an auf, so daß eine helle Bande zwischen 2500 und 3350 bleibt. Flüssiges Brom in sehr dünner Schicht zwischen zwei Quarzplatten ist durchsichtig für eine Bande zwischen 3650 und 3400, welche an beiden Seiten schattiert ist; unterhalb M und oberhalb P ist die Absorption vollständig. Die Durchsichtigkeit des flüssigen Broms für die brechbarste Seite des Spektrums hört genau da auf, wo die des Dampfes beginnt.

Mäßig dichter Joddampf absorbiert alle Strahlen unter 4300, von da ab allmählich weniger, bis zu etwa 4080 und darüber hinaus ist es durchsichtig. Dichtere Joddämpfe absorbieren vollständig bis 4080, und von da ab teilweise.

Jod in Schwefelkohlenstoff gelöst ist durchsichtig für Strahlen zwischen G und H , absorbiert aber alle, deren Wellenlänge größer oder kleiner ist.

Schweflige Säure (Gas) erzeugt eine Absorptionsbande zwischen R (3179) und 2630, und bewirkt eine geringere Absorption an dem weniger brechbaren Ende bei O (3440), sowie an der anderen Seite etwa bei 2300.

Schwefelwasserstoff absorbiert vollständig alles Licht über 2580.

Schwefelkohlenstoffdampf in geringer Menge bewirkt eine Absorptionsbande von P bis I , welche an beiden Seiten schattiert ist; dichter Dampf macht die Bande breiter, welche sich dann von 3400–3000 ausdehnt; außerdem tritt eine zweite Bande von 2580 an bis zum Ende des Spektrums auf.

Flüssiges Kohlenstofftetrachlorid zeigt die stärkste Absorption bei R , welche sich mit abnehmender Intensität bei Q (3285) nach der einen Seite und bis s (3045) ausdehnt. In der höheren Region tritt eine zweite Absorptionsbande etwa bei 2600 auf, welche allmählich an Intensität bis 2580 zunimmt.

Eine Platte von Chromalaun, $\frac{1}{4}$ Zoll dick, ist durchsichtig zwischen 3270 und 2830. Ihre Absorption nimmt an beiden Seiten zu, doch rascher nach der brechbareren Seite hin, und wird vollständig bei 3360 und 2730.

Eine sehr dünne Glimmerplatte bewirkt eine Absorption, welche bei S (3100) beginnt, dann rasch bis U (2947) zunimmt und bei 2840 vollständig ist.

Eine dünne Schicht Silber auf einer Quarzplatte läßt Licht zwischen 3350 und 3070 durch, ist aber außerhalb dieser Grenze nach beiden Seiten hin undurchsichtig.

Eine dünne Goldschicht bewirkt eine geringe allgemeine Absorption durch das ganze Spektrum.

Für den isländischen Spat konnte eine Differenz zwischen den Absorptionsgrenzen für den ordinären und extraordinären Strahl bei dünnen Platten nicht beobachtet werden und wurde erst bei einer Dicke von 3 Zoll und mehr ein wenig sichtbar.

Die Vff. hatten gehofft, die bekannte photometrische Methode mittels des polarisierten Lichtes zur Vergleichung der Intensität der ultravioletten Strahlen benutzen zu können. Gewöhnliche Nicols sind für die ultravioletten Strahlen wegen der Undurchsichtigkeit des Kanadabalsams nicht brauchbar. Sie benutzten deshalb ein FOUCAULT'sches Prisma. Der Funken wurde wie vorher zwischen Eisenelektroden erzeugt und das Licht durch die Prismen bei verschiedener Stellung derselben geleitet und dann das Spektrum photographiert. Es zeigte sich, daß zwischen der Parallelstellung der beiden Prismen und einer Abweichung um 80° noch keine sichtbare Differenz auf der photographischen Platte wahrgenommen werden konnte, wenn die Expositionsdauer in allen Fällen die gleiche war.

Erst über 80° begann eine allmähliche und zunehmende Abnahme der Intensität. (Chem. N. 47. 121.)

G. D. Liveing und J. Dewar, Umkehrung der Wasserstofflinien. Wenn man einen kurzen Induktionsfunken zwischen Aluminium- oder Magnesiumelektroden in Wasserstoff von atmosphärischem Druck überschlagen läßt, so erscheinen die Wasserstofflinien nicht umgekehrt; wird aber der Druck um etwa eine halbe Atmosphäre erhöht, so erblickt man in der Mitte der F-Linie eine schmale schwarze Linie. Bei zunehmendem Drucke wird diese breiter und erscheint bei 20 Atmosphären sehr deutlich. Wird der Druck noch weiter vermehrt, so wird sowohl die F-Linie als auch die schwarze Mittellinie breiter, und letztere erscheint wie eine Bande; dies ist am besten zwischen zwei und drei Atmosphären zu beobachten. Erhöht man den Druck immer mehr, so wird die schwarze Bande wieder verwaschen und kann bei fünf Atmosphären nicht mehr deutlich gezeichnet werden. Bei der C-Linie kann eine Umkehrung unter den genannten Umständen nicht beobachtet werden. Das hierzu benutzte Spektroskop hatte nur ein Prisma. Wendet man eine höhere Zerstreuung an, so kann man bei der F- und C-Linie schon bei niedrigem Druck eine Umkehrung bewirken. Zu diesem Zwecke wurde eine PLÜCKER'sche Wasserstoffröhre angewendet. Als die Vff. durch den mittels einer Dynamomaschine erzeugten Lichtbogen aus einer Pipette Wassertropfen hindurchfallen ließen, beobachteten sie, daß jedesmal die Wasserstofflinien mit großer Deutlichkeit auftraten und zwar förmlich in explosiver Weise. (Chem. N. 47. 122.)

2. Allgemeine Chemie.

Schützenberger, Über die Veränderlichkeit der Atomgewichte. Die Auseinandersetzung von BUTTLEROW (82. 740) veranlaßt den Vf. zu einer Mitteilung der wichtigsten Thatsachen, welche ihn zu der Annahme geführt haben, daß das Gesetz der konstanten Verhältnisse kein absolutes Gesetz ist, wie man in der Regel annimmt. Nach seinen Analysen scheint die Zusammensetzung eines Körpers, z. B. des Wassers, zwischen gewissen, sehr engen Grenzen zu variieren. Innerhalb dieser Grenzen giebt es ein Verhältnis, welches dem Maximum der Stabilität entspricht und welches man in den meisten Fällen erreicht. Ein gut krystallisierter Körper, wie z. B. das Kupfersulfat, besitzt im allgemeinen eine konstante Zusammensetzung, da durch die Krystallisation das Verhältnis der Bestandteile genau bestimmt wird; in der Mehrzahl der Fälle aber ist es möglich, die Zusammensetzung eines Körpers zu variieren, indem man die Bedingungen, unter denen er sich bildet, variiert. Die Versuche des Vf's. wurden mit möglichst einfachen Körpern, nämlich mit binären, sauerstoffhaltigen Substanzen ausgeführt, welche sich leicht durch direkte Synthese erhalten lassen.

1. Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, z. B. derjenigen, welche sich aus dem kaukasischen Petroleum isolieren lassen, ferner bei der Verbrennung von Terpentinöl durch Kupferoxyd und reinen Sauerstoff ergibt sich stets ein Verlust von 1—1,5 p. c. Kohlenstoff, wenn man die Verbrennung bei niedriger Temperatur ausführt, ohne daß die Annahme zulässig ist, daß sich bei dem Versuche geringe Mengen von Kohlenoxyd oder unvollkommen verbrannten Produkten gebildet haben konnten.

2. Wenn man reinen Kohlenstoff (Diamant) bei hoher Temperatur verbrennt, so läßt sich leicht zeigen, daß die gebildete Kohlensäure oxydierende Eigenschaften besitzt, was nicht der Fall ist, wenn sie durch Verbrennung eines organischen Körpers mit Kupferoxyd erhalten wurde.

3. Der kohlen saure Baryt, welcher durch Fällung von reinem Barytwasser mit Kohlensäure bei Siedehitze erhalten wird, enthält, wenn er zuerst bei 110° und dann bei 440° getrocknet wird, 21,7 p. c. Kohlensäure und 78,5 p. c. Baryt, wie schon BERZELIUS nachgewiesen hat. Wird er in einem Strome von trockenem Sauerstoffe zur Rotglut erhitzt, so nimmt er merklich an Gewicht zu, ohne Kohlensäure zu verlieren; das Produkt enthält nachher 22,0—22,05 Kohlensäure und 76,5 p. c. Baryt. Es ist also durch das Bariumcarbonat Sauerstoff fixiert worden, welcher das relative Gewicht der Kohlensäure vermehrt hat.

4. Glüht man Cremor tartari und wäscht das erhaltene Produkt aus, so erhält man eine Lösung, welche mit siedendem Barytwasser einen krystallinischen homogenen Niederschlag giebt. Dieser besteht aus feinen Nadeln, welche nach dem Trocknen ein gelbliches Krystallpulver bilden und beim Glühen in Sauerstoff unter Gewichtszunahme weiß werden. Vor dem Glühen in Sauerstoff enthält der Niederschlag 21,6 p. c. Kohlensäure und 76,5 Baryt, nach dem Glühen 22,0 Kohlensäure und 76,5 Baryt.

Wird der schwarze Glührückstand des Cremor tartari zuvor in einem Sauerstoffstrome erhitzt und dann seine siedende Lösung mit Barytwasser gefällt, so entsteht gleich

ein weißer Niederschlag, welcher nach dem Trocknen 22,0 p. c. Kohlensäure und 76,5 Baryt enthält.

5. Kohlensäure wurde erzeugt, indem man Kohlenoxyd (aus Ameisensäure und Schwefelsäure) über eine bekannte Menge Kupferoxyd in der Glühhitze leitete und dann das durch Reduktion erhaltene Kupfer, sowie die gebildete Kohlensäure bestimmte: $\text{CuO} - \text{Cu} =$ dem verbrauchten Sauerstoffe und $\text{CO}_2 - \text{O} =$ dem verbrannten Kohlenoxyde.

Das Verhältnis von $\text{CO}:\text{O}$ war nicht 14:8, sondern 14:8,05. Dieses Resultat kann nicht etwa auf eine Dissociation des Kupferoxydes zurückgeführt werden, denn dasselbe Kupferoxyd zeigt bei der Reduktion mit Wasserstoff das Verhältnis von $\text{H}:\text{O} = 1:7,96$.

Ein Äquivalent CO kann also bei dunkler Rotglühhitze dem Kupferoxyd 8,05 Sauerstoff entziehen, während ein Äquivalent Wasserstoff bei derselben Temperatur nur 7,96 entzieht. Dieses Resultat kann zu dem Schlusse führen, daß das Äquivalent des Kohlenoxydes nur 13,91 statt 14, und das Äquivalent des Kohlenstoffes 5,91 (für $\text{O} = 8$) oder des Sauerstoffes 7,91 (für $\text{O} = 6$) ist.

6. Als man die Synthese des Wassers durch Reduktion einer gewogenen Menge Kupferoxyd mittels Wasserstoff ausführte und das Gewicht des gebildeten Wassers bestimmte, so ergab sich kein konstantes Verhältnis; es variierte mit dem Zustande der Verteilung und Sättigung des Oxydes und mit der Berührungsdauer des gebildeten Wassers mit dem Kupferoxyd, sowie mit der Temperatur. So war unter sonst gleichen Umständen $\text{O}:\text{H}$ kleiner, sobald die Röhre, welche das Kupferoxyd enthielt, nicht ganz voll war und über demselben befindliche Kanal dem Wasser den Ausweg gestattete, ohne sich vollständig mit Sauerstoff zu sättigen. Bei den verschiedenen Versuchen schwankte das Verhältnis von $\text{O}:\text{H}$ zwischen 7,95 und 8,15. In einzelnen Fällen war die Abweichung noch größer. 8,15 wurde mit einem gesättigten und fein verteilten Oxyd (durch Glühen von Nitrat dargestellt), welches die Röhre ganz füllte, erhalten; 7,96 entsprach einem gekörnten Oxyd, welches die Röhre auf eine Länge von 25 cm füllte. Mit demselben Oxyd und einem weiten Kanale erhielt man häufig das Verhältnis 7,90.

7. Die Synthese des Wassers wurde ferner ausgeführt, indem man die Menge des Wassers und des Wasserstoffes bestimmte. Letzteres geschah durch Auflösen einer bestimmten Menge von reinem Zink in Salzsäure. Mit gekörntem, durch direkte Oxydation von Kupfer dargestelltem Kupferoxyd, welches die Röhre auf 80 cm füllte, erhielt man das Verhältnis 7,96—7,98. Mit demselben Oxyd wurde bei einer möglichst niedrigen Temperatur 7,90—7,93 erhalten. Als man bei diesem Versuche das Kupferoxyd durch Bleichromat ersetzte, ergab sich ein noch niedrigeres Verhältnis, nämlich 7,89—7,93. Bei dieser Art von Synthese ist es notwendig, zuletzt das Kupfer oder das Blei durch einen Sauerstoffstrom wieder zu oxydieren, um den Wasserstoff zu gewinnen, welcher von dem Metall zurückgehalten wurde.

8. Wenn bei diesen Versuchen das durch Synthese erhaltene Wasser genau das Verhältnis 1:8 oder ein noch höheres Verhältnis zeigte, so besaß es, obwohl es vollkommen neutral war, ähnliche oxydierende Eigenschaften, wie die überoxydierte Kohlensäure.

Die meisten Versuche wurden bei verhältnismäßig niederen Temperaturen (etwa 400°) ausgeführt. Der Vf. glaubt deshalb annehmen zu können, daß eine Dissociation des Kupferoxydes zur Erklärung der obigen Resultate nicht in Frage kommen könne. In der That wird, sobald die Reduktion einmal begonnen hat, der Wasserstoff vollständig absorbiert; es entwickelt sich kein Gas, sondern es ist vielmehr Tendenz zur Bildung eines partiellen Vakuums vorhanden.

9. Zahlreiche andere Analysen haben gezeigt, daß die Zusammensetzung der Metalloxyde innerhalb gewisser Grenzen, welche von der Art ihrer Bildung abhängen, schwanken kann. Diese Thatsache wurde für folgende festgestellt.

Quecksilberoxyd, analysiert durch Bestimmung der Kohlensäure, welche durch Reduktion des Oxyds mittels verdünnter Ameisensäure entsteht; das aus Nitrat dargestellte Oxyd giebt etwas mehr Kohlensäure als das gefällte.

Zinnoxid; die calcinierte Metazinnsäure enthält etwas mehr Sauerstoff, als die durch direkte Oxydation von Zinnoxidul dargestellte.

Mangansuperoxyd, dargestellt durch vorsichtiges Glühen von Mangannitrat mit etwas mehr Sauerstoff als der Formel MnO_2 ($\text{Mn} = 55,2$; $\text{O} = 16$) entspricht.

Eisenoxyd, erhalten durch vorsichtiges Glühen von Ferrinitrat, führt zu dem Atomgewichte 54 des Eisens und der Formel Fe_2O_3 . Eisenoxyd, durch Glühen von Ferrooxalat erhalten, dagegen giebt das Atomgewicht 56.

Bleioxyd, dargestellt durch Glühen des Nitrats, giebt das Atomgewicht 207,2; wird es dagegen durch Glühen von Bleicarbonat in einer Stickstoffatmosphäre dargestellt, so enthält es weniger Sauerstoff.

Ähnliche Differenzen zeigen sich beim Kadmiumoxyd, Zinkoxyd und Kupferoxyd.

Kupferoxyd, aus Nitrat dargestellt, entwickelt beim Auflösen in einer verdünnten Säure Sauerstoff.

Der Vf. bemerkt, daß schon **BERZELIUS** bei seinen Analysen ähnliche Abweichungen beobachtet hat. Er glaubt nicht, daß dieselben auf experimentelle Fehler zurückzuführen sind. Die Resultate führen notwendig zu dem Schlusse, daß das Gesetz der konstanten Verhältnisse nicht in aller Strenge gilt, wenigstens, wenn man nicht in jedem besonderen Falle die Existenz mehr oder weniger oxydierter Verbindungen annehmen will, als die, welche man bis jetzt kennt.

Der Vf. wird nächstens seine Versuche mit allen Details veröffentlichen, damit sie einer genauen Kontrolle unterworfen werden können. (Bull. Par. 34. 258—62.)

Mallard und Le Chatelier, *Untersuchungen über die Entzündung explosiver Gasgemenge* (S. 108). In dieser Fortsetzung ihrer ausführlichen Mitteilungen besprechen die Vff. den Druck und die Temperatur der Verbrennung. (Bull. Par. 34. 268—77.)

3. Anorganische Chemie.

L. A. Pierson, *Bildung von Schwefelsäureanhydrid bei der Verbrennung von Schwefel*. Nach **LUNGE** und **SALATHÉ** (78. 41) entsteht beim Rösten von Pyrit immer etwas Schwefelsäureanhydrid. Um zu entscheiden, ob hierzu die Gegenwart von Eisenoxyd nötig sei, verbrannte Vf. in einem geeigneten Apparate reinen Schwefel in überschüssiger Luft. Die Verbrennungsprodukte wurden durch ein 60 cm langes Rohr geleitet, welches mit Glasstücken gefüllt und erhitzt war, um die Sublimation von unverbranntem Schwefel zu verhüten. Die Gase wurden dann in Absorptionsapparaten aufgefangen. Es zeigte sich, daß 91,1—95,5 p. c. Schwefel zu SO_2 und 2,48—2,80 p. c. zu SO_3 verbrannt waren. Hierdurch ist nachgewiesen, daß auch bei gewöhnlicher Verbrennung des Schwefels in trockner Luft sogleich etwas Schwefelsäureanhydrid entsteht. Als man die Verbrennungsprodukte über glühendes Eisenoxyd leitete, wurden 82,7—84,7 p. c. Schwefel zu SO_2 und 9,5—13,1 p. c. zu SO_3 verbrannt. Hierdurch bestätigt sich die Wirkung des Eisenoxydes als Kontaksubstanz von neuem. (Chem. Ind. 6. 72.)

J. Taylor, *Darstellung von Schwefelwasserstoff aus Leuchtgas*. Schwefelwasserstoff entsteht leicht und in einer für die Analyse genügenden Reinheit, wenn man Leuchtgas durch siedenden Schwefel leitet. Leuchtgas enthält 40—50 p. c. Wasserstoff, welcher fast ganz auf dem genannten Wege in Schwefelwasserstoff umgewandelt werden kann. Die übrigen Bestandteile des Leuchtgases: Methan, Kohlenoxyd, ölbildendes Gas etc. werden durch siedenden Schwefel nicht verändert, und ihre Beseitigung ist für die meisten Zwecke unnötig, da sie keine Einwirkung auf die gelösten Metalle ausüben. Der Schwefel befindet sich in einer tubulierten Retorte, deren Hals man nach oben richtet. Durch den Tubulus geht ein gebogenes Rohr zur Einleitung des Leuchtgases. Das umgebogene Ende ist zugeschmolzen, aber seitlich mit mehreren feinen Löchern durchbohrt, was sich leicht dadurch bewirken läßt, daß man das Rohr stark erhitzt und dann mit einer weißglühenden Stahlnadel durchsticht. Das Ende des aufrecht stehenden Glases ist mit einer Waschflasche und diese mit dem Gefäße, in welchem die Fällung ausgeführt werden soll, verbunden. Letzteres endlich steht mit einem Aspirator in Verbindung. (Chem. N. 47. 145.)

R. Bensemann, *Befreiung der Salzsäure von Arsen*. Man verdünnt die arsenhaltige Salzsäure auf 1,12, erwärmt sie mit chloresaurem Kali und destilliert. Hierdurch wird sie zwar etwas chlorhaltig, doch ist dies für die meisten analytischen Zwecke nicht nachteilig. (Rep. anal. Chem. 3. 35.)

A. Scheurer-Kestner, *Über das Auftreten von salpetriger Säure beim Verdampfen des Wassers*. Die Mitteilung von **WARRINGTON** (81. 291) veranlaßt den Vf., darauf hinzuweisen, daß außer ihm bereits **SCHÖNBEIN** die Bildung von salpetriger Säure bei der Verdampfung von Wasser durch verschiedene Versuche nachgewiesen hat. Einer der interessantesten ist jedenfalls der folgende. Ein Stück Filtrierpapier wurde in zwei Hälften geteilt. Die eine wurde mit Wasser befeuchtet und zum Trocknen aufgehängt, während die andere trocken blieb. Nach der Verdunstung des Wassers konnte in dem angefeuchteten Papiere deutlich salpetrige Säure nachgewiesen werden, während das andere diese Reaktion nicht gab. (Bull. Par. 34. 289.)

F. J. Bolton, *Darstellung von Strontiumcarbonat aus Cölestin*. Gemahlener Cölestin wird mit einer Mischung von Kohlensäure und Ammoniakgas behandelt, indem man das Pulver auf eine durchlöchernte Platte in einen geschlossenen Raum legt und die Gase hindurchführt. Es entsteht Strontiumcarbonat und Ammoniumsulfat. Man kann zu diesem Zwecke die verschiedenen Gase anwenden, welche Kohlensäure und Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak in Dampfform enthalten, z. B. Hohofengase, Gase von Koksöfen. Wenn die Umsetzung vollständig ist, wird die Masse mit Wasser ausgelaugt. Das in Lö-

sung übergehende schwefelsaure Ammoniak wird durch Konzentrieren der Lösung gewonnen. (D. P.).

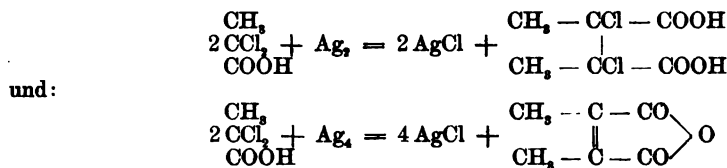
Thadée Gladysz, *Darstellung von krystallisiertem Aluminiumchlorid* (D. P.). Das Aluminiumchlorid kann ohne Zersetzung eingedampft werden, wenn die Verdampfung unter einem geringeren als dem atmosphärischen Drucke vorgenommen wird. Rohes Thonerdesulfat wird zweckmäÙig durch das Chlorcalcium der Sodafabriken zersetzt. Die Aluminiumchloridlösung wird nach dem Eindampfen bis auf 25–30° B. noch einmal filtriert und dann bei einem Drucke von 50–55 mm Quecksilber weiter eingedampft. Man konzentriert bis zum Eintritte der Krystallisation oder bis zur Trockne. Man kann auch die im Vakuum konzentrierte Lösung durch Sättigen mit Chlorwasserstoff zur Krystallisation bringen, wobei Verunreinigungen, wie Eisenchlorid, Manganchlorid, Chlorcalcium, in der Mutterlauge bleiben. (Chem. Ind. 6. 74.)

James Dewar und **Alex. Scott**, *Über das Atomgewicht des Mangans*. Die Vff. haben die Atomgewichtsbestimmung des Mangans durch eine Reihe von Analysen des Silberpermanganats revidiert und als Mittel aus acht gut übereinstimmenden Beobachtungen 55,038 gefunden, wenn der Sauerstoff = 16 und Silber 107,93 angenommen wird. (Chem. N. 47. 98–100. Cambridge.)

4. Organische Chemie.

H. Beckurts, *Verhalten der Dichlorpropionsäure gegen molekulares Silber*. Lässt man auf je ein Molekül in Benzol gelöster α -Dichlorpropionsäure ein Atom sogenannten molekularen Silbers einwirken, so erhält man, wie die Vff. schon früher (Ber. Chem. Ges. 10, 150) mitteilen konnten, eine aus Wasser in großen wasserhellen quadratischen Formen krystallisierende, bei 185° schmelzende Säure von der Zusammensetzung einer Dichloradipinsäure. Bei Einwirkung grösserer Mengen Silber resultierte eine dickflüssige Säure, über deren Zusammensetzung damals noch keine Mitteilung gemacht werden konnte. Nach längerer Unterbrechung ist das Studium dieser Reaktion fortgesetzt und nach Überwindung vieler Schwierigkeiten zu einem befriedigenden Abschluss gelangt. Bei dieser Reaktion entstehen unter den noch näher zu beschreibenden Bedingungen zwei Säuren, von denen die eine, chlorhaltig, zu den Säuren der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-2}O_4$ gehört, die Zusammensetzung einer Dichloradipinsäure, $C_6H_8Cl_2O_4$, besitzt, die andere aber das Anhydrid einer der Reihe $C_nH_{2n-4}O_4$ angehörenden, mit der Hydromuconsäure isomeren Säure der Formel $C_6H_6O_4$ ist.

Die Bildung dieser Säuren aus α -Dichlorpropionsäure wird durch die Formeln:



veranschaulicht.

Zur Gewinnung der Säuren wird die α -Dichlorpropionsäure im Kolben mit der etwa vier- bis fünffachen Menge fein verteilten, sog. molekularen Silbers unter Zusatz von wenig Benzol 40 bis 50 Stunden gekocht. Die Masse wird wiederholt mit heißem Benzol extrahiert, welche Lösung zunächst nach dem Erkalten krümelige Krystalle der Dichloradipinsäure absetzt. Beim Verdunsten des Benzols bleibt ein öliges Rückstand, der beim Übergießen mit Wasser augenblicklich eine blättrige Krystallmasse giebt, die aus dem Anhydride der mit der Hydromuconsäure isomeren Säure besteht. Dem mit Benzol bereits erschöpften Gemenge von Chlorsilber und metallischem Silber werden durch Auskochen mit Wasser noch neue nicht unbeträchtliche Mengen der im Benzol schwer löslichen Dichloradipinsäure entzogen. Wird auf ein Molekül Dichlorpropionsäure nur die zur Bildung jener Säuren theoretisch erforderliche Menge Silber angewandt, dann ist die Ausbeute an demselben nur eine geringe; ein Teil Dichlorpropionsäure bleibt unverändert, während ein anderer in ölige, in Wasser unlösliche Produkte sich umwandelt. Auch wird nur dann eine befriedigende Ausbeute an beiden Säuren erhalten, wenn zu jedem Versuche neue Mengen des molekularen Silbers genommen werden. Obgleich bei einmaligem Gebrauche nur kleine Mengen desselben in Chlorsilber umgewandelt werden, wirkt es doch bei nochmaliger Benutzung nicht in gewünschter Weise auf die Säure ein, vermutlich, weil es grobkörniger, kompakter geworden ist. Auch als dem Silber das Chlorsilber durch Ammoniak entzogen wurde, wurde kein besserer Erfolg erzielt. Das Silber wurde zu jedem

Versuche aus frisch gefälltem Chlorsilber durch Reduktion mit Zink oder Traubenzucker in alkalischer Lösung dargestellt.

Dichloradipinsäure, $C_6H_4Cl_2O_4$. Die Säure krystallisiert in großen, soliden, wasserhellen Krystallen, die in Wasser leicht, schwieriger in Benzol löslich sind und bei 185° schmelzen. Durch Neutralisation der wässrigen Lösung der Säure mit Ätzkalk, Barythydrat, Natron und Kalikarbonat Salze der Säure zu erhalten, war unmöglich, da solche sich schon in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Chlormetall zersetzten.

Anhydrid der mit Hydromuconsäure isomeren Säure, $C_6H_4O_3$. Dasselbe krystallisiert aus alkoholischer Lösung in dicken wasserhellen, wohl ausgebildeten quadratischen Formen, aus konzentrierter Lösung in dünnen der Benzoesäure ähnlichen Blättchen. Diese sind in Wasser schwer, leicht in Benzol, Weingeist und Chloroform löslich. Sie schmelzen bei 96° ; sublimieren leicht schon in geringer Wärme, verflüchtigen sich mit den Wasserdämpfen und riechen dann eigentümlich stechend, die Augen zu Thränen reizend. Mit Basen geht das Anhydrid leicht Salze ein, die in ihrer Zusammensetzung der Formel

$C_6H_4Me_2O_4$ entsprechen. Das Natrium, Calcium, Barium und Silbersalz wurde dargestellt und analysiert. Aus der Lösung der Salze scheiden Mineralsäuren die Säure wieder als Anhydrid ab. Das Hydrat scheint also nicht existenzfähig zu sein. Durch Erhitzen des Anhydrids mit Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,905 während 24 Stunden auf 220° ist es gelungen, dasselbe in eine neue Säure von der Zusammensetzung der Adipinsäure überzuführen. Diese ist in Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol, und krystallisiert daraus in harten Prismen, die bei 192° schmelzen und nach der Formel $C_6H_{10}O_4$ zusammengesetzt sind.

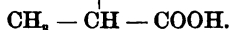
Durch Füllen der wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit schwefelsaurem Kupfer wird das Kupfersalz dieser Säure als ein in Wasser kaum lösliches Pulver erhalten, das der Formel $C_6H_4O_4Cu$ entspricht. Das Strontiumsalz, $C_6H_4O_4Sr + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet in Wasser ebenfalls schwer lösliche Nadeln.

Die von den Vff. erhaltene mit der Hydromuconsäure isomere Säure kann man auffassen als ein Derivat der Acetylendicarbonsäure, in welcher zwei Wasserstoffatome durch zwei Methylgruppen ersetzt sind:



Man kann sie also bezeichnen als Dimethylacetylendicarbonsäure, oder da Acetylendicarbonsäure identisch mit Fumarsäure ist, als Dimethylfumarsäure. Dann ist die durch Reduktion mit Jodwasserstoff aus derselben erhaltene Säure Dimethyläthylendicarbon-

säure oder Dimethylbernsteinsäure,



Die von den Vff. erhaltene Dimethylfumarsäure ist identisch mit der von WEIDEL (Ber. Chem. Ges. 12, 1147) beschriebenen Pyrocinchonsäure, welche auch ROSER (Ber. Chem. Ges. 15, 1318) neben der Terebinsäure unter den Oxydationsprodukten des Terpeninöls fand. (Tagebl. d. Naturf. Vers. zu Eisenach 1882. 166–168.)

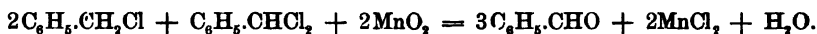
T. Matthews, Über einige Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Acetessigäther und substituierten Acetessigäthern. Der Vf. hat folgende Reaktionen studiert:

Kondensation von Essigäther mit Isobutylaldehyd, Valeraldehyd, Chloral, Furfurol und Akrolein; ferner von Benzoylaldehyd mit Acetdiäthyllessigäther, Acetdichloressigäther, Acetbenzylidenessigäther und Acetmonoäthyllessigäther. Er schließt, daß der Acetessigäther fähig ist, sich mit allen Aldehyden zu kondensieren, und daß die Kondensation nur in der Methylengruppe stattfindet, und zwar mit der größten Leichtigkeit. Die mono- und disubstituierten Acetessigäther mit Ausnahme des Dichloräthers sind fähig, sich mit Benzoylaldehyd zu kondensieren; allein die Kondensation ist viel schwieriger auszuführen und findet ebenfalls nur in der Methylgruppe statt. (Chem. N. 47. 137. London, Chem. Soc.)

H. E. Armstrong und E. H. Rennie, Über einige Derivate der isomeren Phenole $C_{10}H_8O$. Nach LALLEMAND (Ann. Chem. Pharm. 101. 119) entsteht bei der Einwirkung eines Gemenges von starker Salpeter- und Schwefelsäure auf Dinitrothymol ein Trinitrothymol. Die Vff. haben den Versuch wiederholt und gefunden, daß in der That ein Trinitrokörper entsteht, allein es ist Trinitrometakresol. Die Propylgruppe ist also entfernt worden. Die Vff. sind nicht im stande, diese Reaktion zu erklären. Vergleicht man das Carvacrol mit dem Thymol, so besteht der einzige Unterschied zwischen beiden in der

relativen Stellung der Methyl- und Propylgruppe. Vom Carvacrol läßt sich nur ein Diniterderivat ableiten; ein Trinitrokörper bildet sich nicht. Die Vff. versuchten, die NO_2 -Gruppe in die Orthostellung der Thymolsulfosäure einzuführen, allein ohne Erfolg, denn die Sulfogruppe wird durch NO_2 ersetzt und Paranitrothymol entsteht. Wenn Bromthymolsulfosäure durch Chromsäure oxydiert wird, so entsteht ein Chinon; mit Permanganat findet keine Chinonbildung statt; es bilden sich dabei einige amorphe Körper, wahrscheinlich Kondensationsprodukte. Dibromthymol giebt mit kalter Salpetersäure eine farblose Substanz, wahrscheinlich einen Nitrosokörper. Die Vff. haben auch die Nitroprodukte, welche aus dem Isobutylphenol entstehen, untersucht. (Chem. N. 47. 115.)

Herm. Schmidt, *Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Benzaldehyd*. Dieses Verfahren bezweckt die Darstellung von Benzaldehyd, dessen Homologen und Substitutionsprodukten durch Einwirkung von in Wasser vertheiltem Mangandioxyd auf ein Gemenge von wesentlich zwei Molekülen Benzylchlorid und ein Molekül Benzalchlorid oder zwei Molekülen Benzylbromid und ein Molekül Benzalbromid, oder auf entsprechende Gemenge ihrer Homologen und Substitutionsprodukte. Der Prozeß vollzieht sich in glatter Weise nach folgender Gleichung:



Durch Weiterchlorieren des aus dem Toluol dargestellten Benzylchlorides bis annähernd zum spez. Gewichte 1,175 erhält man das erforderliche Gemisch von wesentlich zwei Molekülen Benzylchlorid und einem Molekül Benzalchlorid.

Spezielles Verfahren: Ein Gemisch von zwei Molekülen Benzylchlorid und einem Molekül Benzalchlorid wird mit der sechsfachen Menge Wasser versetzt, worauf zwei Moleküle Mangandioxyd oder die entsprechende Menge fein pulverisierten Braunisteines zugefügt werden. Man kocht am Rückflußkühler so lange, bis alles Chlorid in Aldehyd übergeführt ist. Der Aldehyd wird mit Wasserdampf abdestilliert und in bekannter Weise gereinigt.

Von substituiertem Benzylbenzalchlorid ausgehend, können in derselben Weise substituierte Benzaldehyde gewonnen werden. Die Chloride können durch die Bromide ersetzt werden. Die Operation kann auch unter Druck ausgeführt werden. Bei Anwendung der Oxyde des Bleies und Eisens wird in derselben Weise Benzaldehyd erhalten. Statt Wasser kann beispielsweise Alkohol zugesetzt werden. (D. P.).

Edmund Wagner, *Beiträge zur Kenntnis der Äthylenäther der Nitrophenole und der Oxybenzoesäuren*. 1. Äthylendiamidophenyläther und Salze derselben: Äthylendinitrophenyläther, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2$; Äthylendiorthoamidophenyläther, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$, und dessen Salzsäureverbindungen; Diacetyläthylendiorthoamidophenyläther; Äthylendiparamidophenyläther und dessen Salzsäureverbindungen; Äthylendimetaamidophenyläther.

2. Äthylenphenolparaoxybenzoesäure, Äthylennitrophenoloxybenzoesäuren, deren Äther und Salze.

Äthylenorthonitrophenolorthoxybenzoesäureäther; Salicylöäthylenorthonitrophenyläther; Äthylenorthoamidophenolorthoxybenzoesäure; Äthylenparanitrophenolorthoxybenzoesäureäther.

Salicylöäthylenparanitrophenyläther; Äthylenorthonitrophenolparaoxybenzoesäureäther; Äthylenorthonitrophenolparaoxybenzoesäure; Äthylenorthoamidophenolparaoxybenzoesäure; Äthylenparanitrophenolparaoxybenzoesäureäther; Äthylenphenolparaoxybenzoesäure. (Journ. prakt. Chem. 27. 199—230.)

R. S. Dale und **C. Schorlemmer**, *Über die Phenate der Amidobasen*. Die Vff. haben keine intermediäre Verbindung zwischen Aurin und p-Rosanilin isolieren können und sind nach mancherlei Versuchen zu der Überzeugung gelangt, daß Aurin beim Erhitzen mit alkoholischem oder wässrigem Ammoniak sogleich Rosanilin giebt. Wenn gleiche Moleküle Aurin und gewöhnliches Rosanilin mit Alkohol erhitzt werden, so entsteht eine Lösung, aus welcher sich durch Konzentrieren ein Metallpulver mit dunkelgrünem Metallreflex ausscheidet. Werden in derselben Weise gleiche Moleküle von Anilin und Phenol einige Stunden lang zum Sieden erhitzt, so entsteht Anilinphenat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, welches glänzende, bei $29,5^\circ$ schmelzende und bei $184,5^\circ$ siedende Blättchen bildet und phenolartig riecht. Ein Rosanilinphenat ist von G. DYSON dargestellt worden. Rote Lösungen von Aurin werden häufig braun. Säuert man solche Lösungen an, so wird eine schmierige Masse niedergeschlagen, aus der ein farbloser krystallinischer Körper isoliert werden kann, wahrscheinlich Dioxyphenylketon, $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$. (Chem. N. 47. 116.)

Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning, *Verfahren zur Darstellung von Zimmtsäure und von substituierten Zimmtsäuren aus Benzylidenaceton und den Substitutionsprodukten*. Man läßt auf Benzylidenaceton oder dessen Substitutionsprodukte

unterchlorig- (unterbromig-, unterjodig-)saure Salze einwirken. Es tritt folgende Reaktion ein:



15 Tle. Benzylidenaceton werden mit einer Lösung von 48 Tln. Brom in 650 Tln. vierprozentiger Natronlauge gelinde erwärmt. Nach der Abscheidung des gebildeten Bromoforms fällt man die Zimmtsäure mit Schwefelsäure. Ebenso läßt sich Orthonitrozimmtsäure aus Orthonitrobenzylidenaceton darstellen. (D. P.)

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen, Verfahren zur Darstellung einer Monosulfosäure des β -Naphthylamins, resp. des β -Naphthols. Durch Einwirkung einer Schwefelsäure von 96—97 p. c. auf β -Naphthylamin bei 100—105° entsteht fast ausschließlich die schwerlösliche Modifikation der Monosulfosäure. Durch Überführung der letzteren in die Diazoverbindung und Zersetzen derselben mit Wasser erhält man β -Naphtholmonosulfosäure, deren saures Natriumsalz in kochendem Alkohol sehr schwer löslich ist. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung der freien Säure zersetzt diese sich in β -Naphtol und Schwefelsäure. Beim Zusammenbringen der alkalischen Lösung der Säure mit der Diazomonosulfosäure des Azobenzols fällt in orangegelben Flocken ein Azofarbstoff aus, derponceaurot färbt. (D. P.)

H. Ost, Stickstoffhaltige Derivate der Mekonsäure. Einige stickstoffhaltige Abkömmlinge der Mekonsäure, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_5(\text{OH})(\text{COOH})_2$, besitzen die Eigenschaft, wie das Hydrochinon, bei der Oxydation Chinone zu liefern. Wird Komensäure, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_5(\text{OH})(\text{COOH})_2$, mit Ammoniak gekocht, so entsteht Komenaminsäure, $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}(\text{OH})(\text{COOH})_2$, eine einbasische Oxyssäure, deren Hydroxyl den Charakter des Phenolhydroxyls besitzt. Oxykomeensäure giebt in gleicher Weise Oxykomenaminsäure, $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}(\text{OH})_2(\text{COOH})_2$, eine Säure, deren zwei Hydroxyle mit dem Hydrochinon die Eigenschaft teilen, bei vorsichtiger Oxydation die Wasserstoffatome abzugeben und eine chinonartige Verbindung zu liefern. Diese Chinoncarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_2\text{NO}(\text{O})_2(\text{COOH})_2$, wird durch wässrige schweflige Säure in die Hydroverbindung zurückverwandelt, sie reagiert nicht auf Eisenoxysalze, während Oxykomenaminsäure damit eine intensive Blaufärbung giebt. — Erhitzt man letztere Säure stark mit konzentriertem Ammoniak, so zerfällt sie in Kohlensäure und Pyromekazonensäure, $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}(\text{OH})_2$, eine früher bereits aus Pyromekonsäure mittels salpetriger Säure und Reduktion der zunächst entstehenden Nitrosoverbindung gewonnene Verbindung. Pyromekazonensäure geht bei der Oxydation in das chinonartige Pyromekazon, $\text{C}_6\text{H}_2\text{NO}_2$, über. Entspricht die Pyromekazonensäure dem Hydrochinon, so ist dem Phenol die Pyromekomenaminsäure, $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{OH}$, an die Seite zu stellen, welche man durch mehrtägiges Erhitzen der Komenaminsäure mit rauchender HJ auf 270° erhält.

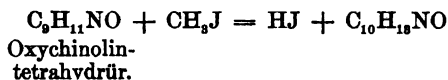
Alle diese Verbindungen können als Substitutionsprodukte eines hypothetischen *Pyridons*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}$, betrachtet werden und stehen wahrscheinlich in nächster Beziehung zum Pyridin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$. Wird Komenaminsäure mit überschüssigem PCl_5 bei hohen Temperaturen behandelt, so resultiert ein Gemenge von $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{N}$ und $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_4\text{N}$, welche durch Jodwasserstoff zu $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{N}$ reduziert werden, einer Base von der Zusammensetzung des Monochlorpicolins und von intensivem Pyridingeruch. Das letzte Chloratom konnte nicht durch Wasserstoff ersetzt werden. Durch 80proz. Schwefelsäure wurden aus den gechlorten Basen eine Dichlorpyridincarbonensäure, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{N}\cdot\text{COOH}$, und die beiden Oxyssäuren, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{N}(\text{OH})(\text{COOH})_2$ und $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_4\text{N}(\text{OH})(\text{COOH})_2$, gewonnen, erstere wurde zu Monochlorpyridincarbonensäure, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{N}\cdot\text{COOH}$, letztere zu chlorfreier Oxypyridincarbonensäure, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{OH})(\text{COOH})_2$, von 265° Schmelzp. reduziert. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Eine analoge Einführung von Stickstoff mittels Ammoniak ist nur noch bei der Chelidonsäure, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6$, beobachtet worden. Eine Zerlegung der Mekonsäure, welche mittels Bromwasser bereits zum Teil gelungen ist, verspricht Aufschluss zu liefern über den Grund der Chinonbildung und über die chemische Konstitution der aromatischen Paraverbindungen. (Tagebl. d. Naturf. Vers. zu Eisenach 1882. 173—174.)

H. Biedermann, Über das Caffein und seine Salze. Zu diesen Untersuchungen diente Caffein aus Thee dargestellt, welches durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt worden war. Die Analysen eines derartigen, zuvor bei 100° getrockneten Produktes führten in Übereinstimmung mit den Angaben früherer Forscher zu der Formel $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$. Das umkrystallisierte Caffein verwirrt in lufttrocknem Zustande ziemlich rasch und verliert, wie schon STRECKER angegeben, bei 100° sein Krystallwasser vollständig. Der Schmelzpunkt ist 230,5°. Der Vf. hat verschiedene Salze des Caffeins dargestellt und analysiert, nämlich das HCl -, das HBr -, das HNO_3 -, das H_2SO_4 -Salz, sowie das Gold- und Platindoppelchlorid. Auch organische Salze wurden dargestellt: ameisen-saures, essig-saures, buttersaures und valeriansaures Caffein. (Arch. Pharm. [3.] 21. 175—86.)

Otto Fischer, Darstellung der methylierten und äthylierten Abkömmlinge des Oxy-

chinolintetrahydrürs. Die aus Chinolinsulfosäure dargestellten Verbindungen, Oxychinolin und Methoxychinolin, lassen sich, wie Vf. und BEDALL nachgewiesen haben, durch Reduktionsmittel in Tetrahydroverbindungen überführen. Das Oxychinolin sowohl, wie die Hydrüre geben in Kombination mit Basen Azofarbstoffe. Die Tetrahydrüre können durch Einwirkung von Jodalkylen in Methyl- und Methylderivate etc. übergeführt werden, welche tertiäre Basen sind:



Das α -Oxyhydromethylchinolin krystallisiert in Tafeln oder Prismen vom Schmelzpunkte 114° . Die Salze sind meist leicht löslich und geben mit Natriumnitrit eine rotgelbe, durch Einwirkung gelinder Oxydationsmittel eine blaurote Färbung. Sie besitzen einen salzigen, nachher bitteren Geschmack.

Die Salze des α -Oxyhydroäthylchinolins sind noch leichter löslich als die der vorigen Base. Das α -Methoxyhydromethylchinolin ist ein dickes hellgelbes Öl, welches leicht lösliche Salze bildet.

Das β -Oxyhydromethylchinolin krystallisiert, schmilzt nicht ohne Zersetzung und bildet leicht lösliche Salze.

Diese Körper geben mit Diazosalzen gelbrote und braune Farbstoffe. Wichtiger ist aber der Umstand, daß dieselben hervorragend antipyretische Eigenschaften besitzen und das Chinin völlig zu ersetzen vermögen. (D. P.).

Richard Külz, Über das *Laserpitin*. Nach einer historischen Einleitung giebt der Vf. eine Beschreibung der Methode zur Darstellung des Laserpitins aus der weissen Enzianwurzel (*Laserpitium latifolium*). Die Analyse ergab als die wahrscheinlichste Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Es wurde davon ein Acetylderivat, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{O}_4$, dargestellt; ferner ein Dinitro- und Dibromderivat. Bei der trocknen Destillation mit Zinkstaub und mit Natronkalk entstanden nur teerartige, entfernt nach Aceton riechende Produkte, in denen weder Benzol, noch ein anderer aromatischer Körper nachgewiesen werden konnte. Der Verf. beschreibt ferner das Verhalten des Laserpitins gegen Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Kalihydrat.

Durch letzteres wird beim Kochen neben Angelikasäure und Methylkrotonsäure eine braune harzartige Substanz gebildet, welche von FELDMANN Laserol, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$, genannt worden ist.

Um die Richtigkeit dieser Formel zu prüfen, suchte der Vf. das Laserol durch Tierkohle etc. so gut als möglich zu reinigen und erhielt dann bei der Analyse Zahlen, welche besser mit der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_5$ übereinstimmen. (Arch. Pharm. [3.] 21. 161–75.)

Gustav Henke, Über das *Colocynthin*. Nach WALZ (Neues Jahrb. d. Pharm. 1858. 225) hat das Colocynthin die Formel $\text{C}_{56}\text{H}_{44}\text{O}_{23}$. Es soll sich bei der Behandlung mit Säuren in Zucker, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_{10}$, und in Colocynthein, $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{O}_{13}$, spalten. Vf. hat diesen Bitterstoff von neuem untersucht, indem er ihn aus 5 k Koloquinten darstellte. Er giebt eine Beschreibung seines Verhaltens und seiner Reaktionen. In krystallinischem Zustande konnte er nicht erhalten werden. Die Spaltung in Zucker und Colocynthein erscheint sehr unwahrscheinlich. (Arch. Pharm. [3.] 21. 200–205. Straßburg.)

Über die Bestimmung der Alkalien bei Gegenwart von Phosphor- und Borsäure,

von

MAX KUNDE und GEORG TENTHORN.

In den Berichten der mathematisch-physikalischen Klasse der königl. sächsischen Gesellschaft der Wissensch. vom Jahre 1882 (C.-Bl. 82. 347) spricht Herr Prof. W. KNOP auf S. 27 die Vermutung aus, daß die Alkalien sich auch bei Gegenwart von Phosphor- und Borsäure nach seiner in diesen Berichten angegebenen Methode bestimmen lassen würden, so daß also dies Verfahren auch bei der Analyse von Pflanzenaschen verwendbar wäre.

Hierdurch angeregt, haben wir diesbezügliche Versuche mit phosphorsaurem Kali und borsaurem Natron angestellt. Die Methode gründet sich im allgemeinen darauf, die Phosphor-, resp. Borsäure durch Kieselfluorwasserstoffsäure verdrängen, letztere wieder durch Schwefelsäure vertreten zu lassen und schliesslich das Kali und Natron als neutrale schwefelsaure Salze zu wägen.

Man löst zu diesem Zwecke eine genau abgewogene Menge der Substanz in sehr wenig Wasser, dem man einige Tropfen Salzsäure zusetzt, unter gelindem Erwärmen auf. Nun berechnet man die Menge Kieselsäure, welche erforderlich ist, um die in dem phosphorsauren oder borsauen Alkali enthaltenen Basen in Kresolfluoralkalien umzuwandeln; ratsam ist es indessen, das doppelte Quantum Kieselsäure anzuwenden. Diese Kieselsäure löst man nach vorhergehendem Anfeuchten mit Wasser in rauchender Flußsäure, bringt diese Lösung zu der des phosphor- oder borsauen Salzes und läßt auf dem Wasserbade bis auf einige Kubikzentimeter eindampfen. Diesen Rest der Lösung bringt man mittels der Alkoholspritzflasche (20—25 ccm) in ein Becherglas und setzt das doppelte oder dreifache Quantum Äther hinzu. Dadurch fällt das gebildete Kieselfluorkali als schwerer, krystallinischer Niederschlag vollständig aus, vermischt mit einer überschüssigen Menge amorpher Kieselsäure; nun läßt man 4—6 Stunden absetzen, filtriert, trocknet das Filter, nimmt den Niederschlag ab und verbrennt zuerst das Filter für sich in einer Platinschale. Dann bringt man den vorher abgenommenen Niederschlag zur Filterasche und setzt eine reichliche Menge, auf 0,1 g Substanz etwa 5 ccm, reiner konzentrierter Schwefelsäure hinzu. Es beginnt nun eine lebhafte Entwicklung von Fluorkieselgas, die aber nach kurzer Zeit beendigt ist, und man kann mit dem Verjagen der Schwefelsäure beginnen. Dieses Verjagen der Schwefelsäure muß aber mit großer Vorsicht geschehen und sofort unterbrochen werden, wenn keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen. Ein zu starkes Erhitzen oder gar Glühen hat ein Rückwirken der überschüssig vorhandenen Kieselsäure und später ein Plus zur Folge.

Der Rückstand wird, nachdem die Schale wieder abgekühlt, mit einem Gemische von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak übergossen, um die Kieselsäure abzuscheiden und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Dies Verfahren wiederholt man drei- bis fünfmal, dann wird durch ein kleines Filter abfiltriert und mit Ammoniak ausgewaschen. In dem Filtrate dürfen sich beim Eindampfen keine Spuren von Kieselsäure mehr zeigen, geschieht dies, so ist man gezwungen, nochmals zu filtrieren. Es empfiehlt sich, während des letzten Eindampfens, nach der Angabe von Jos. HAZARD, ein Stückchen weinsaures Ammoniak zuzufügen, wodurch einem eventuellen Spritzen beim späteren Glühen wirksam vorgebeugt wird.

Nachdem die Lösung zur Trockne eingedampft ist, wird stark und anhaltend gegläht, darauf noch einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugefügt, diese verjagt und unter Zusatz von etwas krystallisiertem kohlensauren Ammoniak gegläht. Darauf läßt man im Exsiccator erkalten und wägt.

Werden die einzelnen Operationen mit Genauigkeit ausgeführt, so fallen die Resultate gut aus.

I. Versuche mit phosphorsaurem Kali von MAX KUNDE.

Bei den ersten Versuchen habe ich nun zunächst 0,2 g phosphorsaures Kali angewandt und die doppelte Menge der erforderlichen Kieselsäure zugesetzt.

Die gefundenen Resultate waren vorläufig ziemlich ungenügend und wichen nicht unbeträchtlich von den berechneten Zahlen ab. Immerhin aber zeigte der

Umstand, daß die gefundenen Werte stets zu hohe waren, daß die Methode an sich durchführbar sein müsse und die unrichtigen Resultate ihren Grund nur in der mangelhaften Durchführung der einzelnen Operationen haben mußten. Bei genauer Einhaltung aller im vorstehenden erwähnten Einzelheiten, und nachdem ich eine größere Übung erlangt hatte, stellten sich die Resultate auch wirklich sehr befriedigend.

Ich wandte an 0,2 g und erhielt:

berechnet	gefunden	Differenz
0,128	0,1295	0,0015
	0,129	0,001 .

Es sind diese Zahlen als neutrales schwefelsaures Kali zu verstehen.

Noch bessere Resultate ergaben die nun folgenden Bestimmungen, bei denen ich nur 0,1 g und 0,05 g phosphorsaures Kali anwandte, nämlich:

Angewandt 0,1 g:

berechnet	gefunden	Differenz
0,064	0,0655	0,0015
	0,064	0,000 .

Angewandt 0,05 g:

berechnet	gefunden	Differenz
0,032	0,033	0,001
	0,0325	0,0005
	0,032	0,000 .

Mehrfach habe ich auch nur genau die erforderliche Menge Kieselsäure angewandt und nur kurze Zeit absetzen lassen, trotzdem aber sehr gute Resultate erlangt.

So setzte ich z. B. zu 0,05 g phosphorsaurem Kali genau 0,012 g Kieselsäure, ließ nur zwei Stunden absetzen und erhielt 0,031 schwefelsaures Kali, während 0,032 g berechnet wurde. Immerhin aber ist es sicherer, die doppelte Menge Kieselsäure anzuwenden. Die aus vorstehendem ersichtlichen Abweichungen der gefundenen Resultate von den berechneten sind so gering, daß sie bei der Analyse durchaus nicht ins Gewicht fallen können. Verluste sind fast ganz ausgeschlossen, wie die angegebenen Zahlen, die sämtlich höhere oder gleiche als die berechneten sind, beweisen.

Um mich zu überzeugen, daß das Endprodukt wirklich nichts anderes als reines, neutrales, schwefelsaures Kali sei, machte ich aus drei der erhaltenen Resultate Schwefelsäurebestimmungen und fand:

	berechnet	gefunden	Differenz
1. Aus 0,129 K_2SO_4	0,0593 SO_3	0,0581	—0,0012
2. „ 0,064 „	0,0294 „	0,029	—0,0004
3. „ 0,033 „	0,0152 „	0,0146	—0,0006.

Die Resultate 1. und 3., bei denen eine als zu groß gefundene Menge schwefelsaures Kali geprüft wurde, stehen beide noch unterhalb des Wertes, der aus den berechneten Mengen schwefelsauren Kalis 0,128 und 0,032 g für SO_3 herausspringen mußte. Dieser Umstand widerlegt die Vermutung, daß ein Teil des schwefelsauren Kalis als saures schwefelsaures Kali gewogen worden sei; vielmehr muß irgend eine andere Beimengung das Plus des gefundenen schwefel-

sauren Kalis hervorrufen. Es kann dies nur Kieselsäure sein, da alle Ammoniaksalze, die einzig und allein noch beigemengt sein könnten, durch das anhaltende und starke Glühen sich verflüchtigen müssen. Und in der That sind häufig, selbst bei wiederholtem Filtrieren, während des Eindampfens noch einzelne Flöckchen von Kieselsäure deutlich erkennbar.

II. Bestimmung der Alkalien bei Gegenwart von Borsäure von GEORG TENTHORN.

Im Anschlusse an vorstehende Versuche von MAX KUNDE habe ich ebensolche über Bestimmung der Alkalien bei Gegenwart von Borsäure angestellt und dabei ganz dieselben Erfahrungen gemacht, wie jener; auch ich fand anfangs viel zu viel, erhielt aber zuletzt auch ganz befriedigende Resultate, deren Ergebnisse kurz folgende sind:

Ich wandte an 0,2 g Borax und erhielt:

	berechnet	gefunden	Differenz
	0,0744 Na_2SO_4	0,0735	—0,0009
		0,0745	+0,0001
		0,0745	+0,0001.
0,1 g:			
	0,0372	0,0399	+0,0027
		0,0375	+0,0003
		0,035	—0,0022.
0,05 g:			
	0,0186	0,0235	+0,0049
		0,019	+0,0004
		0,0185	—0,0001.

Zu diesen eben angeführten Zahlen muß ich noch bemerken, daß diejenigen, welche einen wirklichen Verlust aufweisen, zumeist von solchen Analysen herrühren, welche wegen wiederholten Erscheinens einzelner Spuren von Kieselsäure in der schon filtrierten Lösung mehrere Male filtriert werden mußten, und bei diesem wiederholten Filtrieren wohl leicht etwas mag verloren worden sein. Doch kann man diesem Verluste durch oftmaliges Umrühren mit dem Glasstabe beim Eindampfen mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak vor dem Filtrieren vorbeugen.

Auch die angestellten Schwefelsäurebestimmungen zeigten, daß in der That der letzte Rückstand nichts anderes war, als neutrales schwefelsaures Natron. So fand ich:

	berechnet	gefunden	Differenz
1. Aus 0,0735 g Na_2SO_4	0,04191 SO_3	0,04154	—0,00047
2. „ 0,035 „	0,020958 „	0,020026	—0,000932
3. „ 0,019 „	0,010479 „	0,010367	—0,000112.

Am Schlusse sei noch erwähnt, daß das von Hrn. Prof. W. KNOR angewandte Verfahren nicht identisch ist mit dem, welches H. ROSE in seiner „Analytischen Chemie“ über die Trennung der Borsäure von feuerfesten Basen angiebt. Derselbe sagt nämlich (3. Aufl. 2. 5. 19. 20) folgendermaßen:

„Es giebt eine Methode, die Borsäure von allen feuerfesten Basen zu trennen, wenn sich die Verbindungen derselben durch konzentrierte Schwefelsäure zerlegen

lassen, was bei dem allergrößten Teile derselben der Fall ist. Nach dieser Methode, die ARFREDSON angegeben hat (Vetenskaps Academiens Handlingar S. 93) verfährt man so:

Man mengt einen gewogenen Teil der borsäuren Verbindung im fein gepulverten Zustande in einem Platintiegel oder einer Platinschale mit der drei- bis vierfachen Menge an fein geriebenem Flußspat, der aber von höchster Reinheit und frei von Kieselsäure sein muß; das Gemenge wird dann mit soviel konzentrierter Schwefelsäure übergossen, daß beim Umrühren ein dicker Brei entsteht. Hierauf erhitzt man das Ganze und glüht es zuletzt so lange, bis keine sauren Dämpfe mehr entwickelt werden. Die Borsäure wird dadurch in Fluorborgas verwandelt und entweicht vollständig, sowie sich später, durch die Erhitzung bis zum Glühen, auch die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure verflüchtigt.“

ARFREDSON will also die Borsäure als Fluorborgas austreiben, während wir die borsäuren Salze in kieselflußsaure Salze umwandeln und die dadurch frei gewordene Borsäure mit der ätheralkoholischen Mutterlauge entfernen.

Kleine Mitteilungen.

Die japanische Lackindustrie, von J. J. QUIN. (Fortsetzung und Schluß aus vorig. Nummer). Um die Lackwaren haltbarer zu machen und gegen das Zerspringen zu sichern, wird Hanfzeug, oder bei sehr kostbaren und kleinen Artikeln auch Seide auf das Holz aufgeleimt und das Ganze wiederholt mit Lackanstrichen versehen. Zum Trocknen benutzt man, wo es angeht, einen Kellerraum, sonst aber auch ein luftdichtes hölzernes Behältnis, dessen Wände mit Wasser reichlich angefeuchtet werden, bevor die zu trocknenden Gegenstände hineinkommen. Um hart zu werden, bedarf nämlich der Lack einer abgeschlossenen, feuchten Atmosphäre; an offener Luft bleibt er weich und verläuft.

Das Lackieren selbst ist eine höchst umständliche, mühsame und langwierige Arbeit, auf deren Details hier jedoch nicht näher eingegangen werden kann. Nur soviel möge gesagt sein, daß zu einer vorschriftsmäßigen Lackierung nicht weniger als 33 bis 41 verschiedene Operationen erforderlich sind. Nach jeder dieser Operationen kommt der zu lackierende Gegenstand in den Trockenraum, in welchem er im ganzen 21 bis 25 Tage verbleibt. Goldlacke und gefärbte Lacke beanspruchen noch mehr Zeit und ein noch umständlicheres Verfahren.

Originell ist die Herstellung der barocken Malereien, mit welchen die japanischen Lackwaren ausgeschmückt werden.

Zunächst wird das Bild oder die Verzierung auf dünnes Papier gezeichnet, welches vorher mit einer Lösung von Gummi und Alaun überzogen und mittels geschliffener Muscheln oder mit Kieselsteinen sorgfältig geglättet ist. Dabei bedient man sich eines Lackes, der durch Rösten über Kohlenfeuer die Eigenschaft erhalten hat, stets feucht zu bleiben. Das Papier wird dann mit der Lackseite auf den zu bemalenden Gegenstand gelegt und mit einem Fischbeinspatel sanft angedrückt. Bei dem Abziehen der Zeichnung wird auf der Unterlage ein schwacher Abdruck sichtbar, welcher durch Überstäuben mit Zinn- oder Schleifsteinpulver noch deutlich hervorrufen wird. Auf solche Weise ist es möglich, in infinitum Abzüge zu machen, wenn man nur von Zeit zu Zeit die Originalzeichnung mit frischem Lacke nachzieht. Nummehr werden diejenigen Linien der Zeichnung, welche später besonders hervortreten sollen, wie z. B. die Adern der Blätter etc. mit Lack und Goldstaub verstärkt, worauf der Gegenstand auf 24 Stunden in den Trockenraum gestellt wird.

Nach einer Wiederholung der letzteren Operation hebt sich die Malerei reliefartig von der ebenen Grundfläche ab. Der ganze Gegenstand wird dann mit schwarzem Lacke überpinselt, getrocknet, wieder lackiert und dies so lange wiederholt, bis die Lackschicht die erforderliche Dicke erlangt hat. Schließlich wird mit Magnoliakohle die Oberfläche bis zur Zeichnung abgeschliffen und poliert.

Bei der Gelegenheit ist noch zu erwähnen, daß es bei dem japanischen Lacke absolut nicht möglich ist, vegetabilische Farben anzuwenden, da diese völlig zerstört werden; auch ist es noch nicht gelungen, weiße, wie überhaupt zarte Farben hervorzubringen. Seitdem die Fabrikation billiger Lackwaren so kolossale Dimensionen angenommen, hat man auch angefangen, weniger teure Materialien zum Färben zu benutzen. So wendet man jetzt häufig Gummigutt für Gold-

pulver an und bewirkt damit eine so vollkommene Täuschung, daß nur der Eingeweihte sie als solche zu erkennen im stande ist.

Der Lack-Großhandel liegt in den Händen von wenigen Kaufleuten. Dieselben beziehen den Rohlack direkt von den Produzenten und verkaufen ihn an die Lackfabrikanten, welche den Lack für den Markt präparieren und verfeinern. Von ihnen erhalten nun die Lackarbeiter den Lack.

Die verschiedenen Prozesse, denen der Lack von seiten der Fabrikanten unterworfen wird, werden geheim gehalten und sind nur annäherungsweise bekannt. Daß aber jeder Lack, selbst der für rein verkaufte, verfälscht wird, geht schon aus der Thatsache hervor, daß nach einem eigentümlichen Usus beim Lackhandel der Fabrikant selbst die kleinsten Quantitäten zu demselben Preise verkauft, zu dem er sie vom Großhändler bezogen.

Die Lackproduktion des ganzen Landes beträgt pro Jahr durchschnittlich 120 000 bis 140 000 Gallonen. (Journ. of the Soc. of Arts; Chemiker-Ztg.; Deutsche Ind.-Ztg. 24. 42 bis 43 und 53 bis 54.)

Über Gärung und Fermente, von LEO-LIEBERMANN. Die geheimnisvolle Kraft, welche sich in der Wirkung der Fermente äußert, übt eine mächtige Anziehung aus auf all diejenigen, die sich mit den biologischen Wissenschaften befassen. Die Unruhe, mit der die Lösung dieser Rätsel erwartet wird, ist tief begründet in der bedeutenden Rolle, welche fermentative Prozesse bei allen Lebenserscheinungen, sowohl physiologischer als pathologischer Natur, als auch in vielen Zweigen der Industrie spielen, also in der Erkenntnis ihrer enormen Wichtigkeit für das Wohlergehen der Menschheit. Man kann wohl sagen, daß es gegenwärtig auf dem ganzen Gebiete der Naturforschung keine Frage von solcher Aktualität, von so unmittelbarem Interesse giebt, als diese.

Wir wissen, wie mannigfachen Wandlungen die Theorien der fermentativen Prozesse unterworfen waren, müssen aber sagen, daß die Periode dieser Wandlungen auch jetzt noch nicht abgeschlossen ist, ja daß die Theorie der fermentativen Prozesse jetzt ebenso wenig fest begründet erscheint, wie vor einem halben Jahrhundert.

Seitdem CAGNIARD DE LATOUR und nach ihm SCHWANN die Hefe als organisiertes Gebilde und in ihr die Ursache der Gärung erkannten, ist auch keine Entdeckung zu verzeichnen, welche sich mit dieser nur im entferntesten messen oder das in derselben verborgene Rätsel einer befriedigenden Lösung zuführen könnte.

Wenn wir oben der Wandlungen Erwähnung gethan, welche die Fermenttheorien erfahren haben, so haben wir eigentlich zu viel gesagt, weil es sich doch eigentlich um mehr oder weniger plausible Ansichten, als um wahre Theorien gehandelt hat. Von einer Theorie im eigentlichen Sinne des Wortes kann nur bei LIEBIG die Rede sein, und man mag über die LIEBIG'sche Gärungstheorie denken wie man will, so war dieser Forscher doch der Einzige, der nicht nur vermocht hat, sich über den Vorgang der Fermentation eine klare Vorstellung zu machen, sondern dem es fast gelungen war, dieselbe ohne Zuhilfenahme mystischer, vitaler oder sonst undefinierbarer Kräfte auf rein chemischem Wege zu erklären.

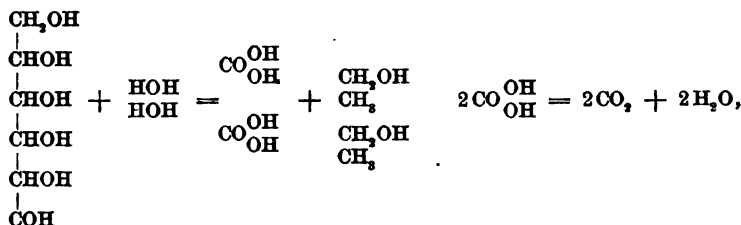
Was waren die Katalyse von BERZELIUS, die Kontakttheorie von MITSCHELICH anderes, als verschwommene Vorstellungen. Noch weniger Wert hat das Fermenthydrat von MEISSNER, welches mit Carbonsubhydridulhydrat Alkohol abscheiden sollte. Auch die von SCHWEIGGER, KARMTZ u. a. angenommenen galvanischen Kräfte gehören in diese Kategorie von Hypothesen. Lange Zeit begnügte man sich auch mit der Hypothese (der zufolge die Gärung nichts anderes sein sollte, als die Funktion der Hefezelle, welche gleichzeitig mit der Entdeckung von CAGNIARD DE LATOUR ausgesprochen wurde). Diese Theorie hat, wie begreiflich, nie zu existieren aufgehört, mußte aber, so lange man mit den Worten „Lebensprozess der Hefe“ keine bestimmten chemischen Prozesse, sondern nur vage Vorstellungen über Lebenskraft u. dergl. zu verbinden wußte, die entschiedene Gegnerschaft, ja den Spott eines so klaren Kopfes, wie LIEBIG, herausfordern.

Diese Verhältnisse haben sich seither nun freilich geändert; so erklärt sich PASTEUR die Wirkung der Hefe auf zweierlei Weise: entweder sind Alkohol und Kohlensäure Stoffwechselprodukte, welche aus dem Nahrungsstoff der Hefezellen bildenden Zucker entstehen, oder es werden Alkohol und Kohlensäure durch ein Ferment gebildet, welches von der Hefezelle erzeugt wird und so lange wirkt, als dieselbe lebt. Nach ADOLF MAYER sind Alkohol und Kohlensäure die Produkte der spezifischen Atmung, die wahren Exkrete der Hefezelle, eine Hypothese, die schon SCHWANN angedeutet hatte. Ein wesentliches Hindernis für die Annahme der Theorie, welche sich auf die Funktion der lebenden Zelle gründet, lag darin, daß man fermentative Prozesse kannte, welche mit den von der Hefe eingeleiteten die größte Ähnlichkeit hatten, nachgewiesenermaßen aber ohne die Mitwirkung, ja ohne die Gegenwart irgend welcher zelliger Gebilde verliefen. Die Schwierigkeit wurde dadurch behoben, daß man zwischen eigentlichen Gärungen und solchen fermentativen Prozessen, die durch ungeformte Fermente eingeleitet werden, strenge unterschied. Diese letzteren allein wurden, im Gegensatz zu den organisierten, chemische Fer-

mente (Enzyme) genannt, eine durchaus fehlerhafte, wenn nicht gar verdächtige Benennung, da man vermuten könnte, daß man dann die geformten für solche hält, die nicht chemisch, nicht durch chemische Kräfte wirken.

Welches sind nun die Umstände, die eine so strenge Unterscheidung gestatten sollen?

Die eigentlichen Gärungserreger sollen eine viel tiefer gehende Spaltung des Gärmaterials bewirken, als die ungeformten Fermente. Während die Wirkung dieser letzteren in einer Spaltung unter Wasseraufnahme, ohne neue Bindungsweisen der Elemente in den Spaltungsprodukten besteht, sollen die geformten eine Spaltung ohne Wasseraufnahme, ohne Hydratation, mit neuen, von den im Gärmaterial durchsich verschiedenen Bindungsweisen der Elemente bewirken. Wie unbegründet diese Annahmen sind, wird aus folgendem hervorgehen. Was zunächst die Hydratation betrifft, so findet eine Wasseraufnahme auch bei den sogen. echten Gärungen statt, oder man ist zum mindesten berechtigt, eine solche anzunehmen, nicht nur darum, weil diese sogen. wahren Gärungen nur bei Gegenwart von Wasser stattfinden, sondern weil sich der bei der Gärung stattfindende chemische Prozeß nur auf solche Weise ungezwungen erklären läßt. Die Bildung von Kohlensäure und Alkohol kann man sich demnach auf folgende Weise vorstellen:



ein Schema, wie es auch HOPPE-SEYLER in seiner physiologischen Chemie aufstellt. Es wird am leichtesten verständlich, wenn man annimmt, daß zunächst Wasser gespalten wird und daß die Spaltungsprodukte des Wassers an einer Gruppe oxydierend und hydroxylierend, an anderen Gruppen wieder reduzierend (wieder Wasser bildend) und Wasserstoff addierend wirken. Die Kohlensäure tritt nach diesem Schema zunächst als Hydrat auf, welches alsbald in Anhydrid und Wasser zerfällt.

(Schluß folgt.)

Inhalt: Armstrong, H. E., und E. H. Rennie, Derivate der isomeren Phenole 263. — Badische Anilin- und Sodafabrik, Darst. einer Monosulfosäure des β -Naphthylamins 265. — Beckurtz, H., Verh. der Dichlorpropionsäure gegen molekulares Silber 262. — Bensemann, R., Befreiung der Salzsäure von Arsen 261. — Biedermann, H., Caffein 265. — Bolton, F. J., Darst. von Strontiumcarbonat aus Cölestin 261. — Dale, E. S., und C. Schorlemmer, Phenate der Amidbasen 264. — Dewar, J., und A. Scott, Atomgewicht des Mangans 262. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning, Darst. von Zimmtsäure 264. — Fischer, O., Darst. von Derivaten des Oxychinolintetrahydrats 265. — Gladys, Th., Darst. von Aluminiumchlorid 262. — Hartley, W. N., Homologe Spektre 267. — Henke, G., Colocythin 266. — Kütz, R., Laserpithin 266. — Kunde, M., und G. Tenthorn, Bestimm. der Alkalien bei Gegenwart von Phosphor- und Borsäure 266. — Liebermann, L., Gärung und Fermente 271. — Liveing, G. D., und J. Dewar, Absorption der ultravioletten Strahlen durch verschiedene Substanzen 268; Umkehrung der Wasserstofflinien 269. — Mallard, und Le Chatelier, Entzündung explosiver Gasgemenge 261. — Matthews, T., Kondensationsprodukte von Aldehyden 268. — Ost, H., Mekonsäurederivate 266. — Pierson, L. A., Bildung von Schwefelsäureanhydrid bei der Verbrennung von Schwefel 261. — Quin, J. J., Japanische Lackindustrie 270. — Scheurer-Kestner, A., Auftreten von salpetriger Säure beim Verdampfen von Wasser 261. — Schmidt, H., Darst. von Benzaldehyd 264. — Schützenberger, Veränderlichkeit der Atomgewichte 269. — Srezniewskij, B., Verdampfen von Flüssigk. 267. — Taylor, J., Darst. von Schwefelwasserstoff aus Leuchtgas 261. — Wagner, E., Äthyläther der Nitrophenole und der Oxybenzoesäuren 264.

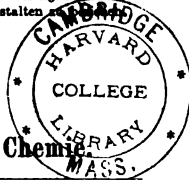
Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten.



REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

✱ Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

Wochenbericht.

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

A. B. Griffiths, *Mikrochemische Untersuchungen über den Zellinhalt einiger Pflanzen*. Der Vf. hat Versuche angestellt mit Pflanzen, welche in eisenfreiem Boden gewachsen waren und andere, deren Boden man Ferrosulfat hinzugesetzt hatte. Das Gewicht der letzteren war doppelt so groß, als das der ersteren. Ihre Asche war sehr reich an Eisen. Mikroskopische Schnitte aus den Blättern ließen in den Zellen kleine Krystalle erkennen, die sich durch ihre Reaktion zu Ferrocyankalium, sowie auch durch ihre Krystallform als Eisenvitriol, $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, ergaben. (Chem. N. 47. 115–16.)

J. B. Lawes, J. H. Gilbert und R. Warington, *Beiträge zur Chemie der Elfenkreise (Fairy Rings)*. Mit diesem Namen bezeichnet man die auf Weideplätzen sich findenden runden, mit dunkelgrünem und fettem Grase bewachsenen Stellen, welche sich von der übrigen Fläche auffallend unterscheiden. Sie sind in früherer Zeit oft Gegenstand der Untersuchung gewesen. Im Jahre 1846 hat WAY die Entstehung dieser Elfenkreise dadurch erklärt, daß sich zuerst an solchen Stellen ein Pilz entwickelt, der dann seine Sporen ausgestreut hat und abgestorben ist; dadurch sei die Oberfläche des Bodens an Mineralien, besonders an Phosphorsäure, bereichert worden, und hierin liege die Ursache des fetteren Graswuchses. Später wurden in Rothamstedt (1851) Versuche gemacht, welche zu der Ansicht führten, daß die düngende Wirkung der Pilzvegetation weniger auf Bereicherung des Bodens an anorganischen Materialien, als besonders an organischen (Stickstoff und stickstoffhaltigen) Substanzen (Humus) bestünde. Dies war zu jener Zeit, wo die Ansichten über die Assimilation des Stickstoffes noch geteilt waren. Die Vff. haben seit 1874 öfters Gelegenheit gehabt, den Boden solcher Elfenkreise zu untersuchen, und darin namentlich den Kohlenstoff und Stickstoff zu bestimmen gesucht. Es wurden als Mittelzahlen aus mehreren Versuchen gefunden: innerhalb des Ringes 0,247 N, am Rande des Ringes 0,266 N und außerhalb desselben 0,281 N; ferner innerhalb 2,78 C, am Rande 2,99 C, und außerhalb 3,330 C. Der Gehalt des Bodens an Stickstoff und Kohlenstoff ist also außerhalb des Ringes am größten; deshalb ist es sicher, daß das Wachstum der Pilze und die darauf folgende Entwicklung einer kräftigeren und fetteren Grasvegetation mit einer Verminderung der organischen Substanz des Bodens verbunden ist und daß sich wohl daraus die ganze Erscheinung erklären läßt. (Chem. N. 47. 137.)

W. Henneberg, *Über künstliche und natürliche Verdauung stickstoffhaltiger Futterbestandteile*. An der Versuchsstation Göttingen sind von PFEIFFER Versuche ausgeführt, um die natürliche Eiweißverdauung gegenüber der künstlichen, nach der STOTZER'schen Methode festgestellten, bei einigen Raufutterstoffen zu vergleichen. Es wurde an zwei Hammel der südhannoverschen Landrasse in der ersten Periode Wiesenheu mittlerer Güte, in der zweiten Luzernheu gefüttert und in beiden durch Behandlung mit saurem Magensaft nach STOTZER's Vorschritt die verdauliche, sowie die unverdauliche Menge der Proteinstoffe, des Nucleins, wie es STUTZER nennt, ermittelt. Die Bestimmung der Nucleinmenge geschah ebenfalls bei den Futterresten.

Da es bekannt ist, daß die stickstoffhaltigen Bestandteile der Fäkalmassen nicht als

Residuum des Nahrungseiweiß angesprochen werden dürfen, daß dem Kote nicht unerhebliche Mengen stickstoffhaltiger Stoffwechselprodukte beigemengt sind, Spaltungsprodukte des Gallensekretes, Schleimstoffe und abgestoßene Zellen des Darmepithels, so wurde der Kot zur Entfernung derselben mit 1 p. c. Salzsäure eine halbe Stunde digeriert, mit Alkohol und Äther extrahiert und der künstlichen Verdauung dann unterworfen. Auch wurden Stickstoffbestimmungen außerdem noch im unextrahierten, wie in dem nur mit Alkohol und Äther extrahierten Kote ausgeführt.

Aus dem so gewonnenen Zahlenmateriale ergibt sich zunächst, daß durch Behandlung mit saurem Magensaft mehr Proteinstickstoff gelöst wird, als aus der Differenz Futter, minus Kotstickstoff, verdaulich erscheint. Berücksichtigt man nur die in Alkohol und Äther löslichen Stickstoffverbindungen des Kotes, so ergibt sich zwar eine merkwürdige Übereinstimmung zwischen künstlicher und natürlicher Eiweißverdauung. Durch Behandlung mit Alkohol und Äther werden aber die stickstoffhaltigen, dem tierischen Organismus entstammenden Kotbestandteile nicht vollständig gelöst; unberücksichtigt bleiben hierbei beispielsweise Mucin und Darmepitheltrümmer. Werden diese noch entfernt, so erscheint die natürliche Eiweißverdauung nicht unerheblich höher, als die künstliche.

Vergleicht man endlich die durch sauren Magensaft unverdaulichen Stickstoffverbindungen des Kotes mit der entstehenden Stoffgruppe des verzehrten Futters, so ergibt sich, daß der ausgeschiedene Nucleinstickstoff 25–30 p. c. weniger beträgt, als die im Futter aufgenommene Menge. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Eisenach 1882. 200–1.)

Ferd. Fischer, Zur Kenntnis der Kanalgase. Bekanntlich behaupten die Gegner des Schwemmsystemes, daß durch die Gase in den Schwemmkanälen epidemische Krankheiten, Cholera, Typhus, Diptherie, Scharlach etc. verbreitet würden, ohne sich aber irgendwie der Mühe zu unterziehen, durch vergleichende Untersuchungen der Gase aus Kanälen von Städten mit Schwemmsystem oder Abfuhr Beweise hierfür beizubringen.

Über die Bewegung der Kanalluft wurden bereits Versuche von ROZSAHEGYI (Polyt. Journ. 241. 238) und SOYKA (Ztschr. f. Biol. 1882. 104) ausgeführt, indem sie die Richtung des Luftzuges durch Eintretenlassen von Rauch, Schwefelwasserstoff u. dergl., die Stärke desselben im Kanale selbst mittels Anemometer bestimmten. Um nun die Druckschwankungen jederzeit beobachten zu können, ließ Vf. im November 1881 ein enges Glasrohr von dem Kanale der Gustav-Adolfstraße in Hannover bis in sein Laboratorium führen und verband es hier mit einem kleinen Zugmesser.

In der Regel ergibt sich morgens ein schwacher, 1 bis 3 mm Wassersäule entsprechender Überdruck der Kanalluft nach außen. Dieser nimmt bald ab, wird gegen mittag Null, um nachmittags in einen Überdruck der äußeren Atmosphäre von 1 bis 6 mm überzugehen, welcher bis in die Nacht hinein anhält, so daß im allgemeinen das Bestreben der äußeren Luft, in die Kanäle einzudringen, wesentlich vorherrscht. Temperatur der äußeren Luft und Windrichtung haben hierauf weniger Einfluss, als rasche Barometerschwankungen. Ganz besonders scheinen aber diese Druckverhältnisse von den eingeleiteten Flüssigkeiten abzuhängen. Wenn des morgens von allen Seiten die Spül- und Waschwasser in die Kanäle treten, so muß die Kanalluft, die hannoverschen Kanäle sind im wesentlichen als geschlossen zu betrachten, mehr oder weniger zurückgedrängt werden; es entsteht ein Überdruck nach außen, der sich durch Entweichen der Luft an den Kanalmündungen und den wenigen sonstigen Öffnungen allmählich ausgleicht, um, wenn des nachmittags weniger Wasser zugeführt wird, einen negativen Druck zu geben.

Bei eintretendem Regenwetter entsteht anfangs meist ein Überdruck von 4 bis 9 mm Wassersäule; nur einmal wurden bei sehr heftigem Gewitter 19 mm beobachtet. Nach einiger Zeit nimmt derselbe ab, bis er bei anhaltendem Regen allmählich in einen negativen Druck von 2 bis 4 mm übergeht, nach dem Aufhören des Regens aber nicht selten auf –6 bis 10 mm fällt, offenbar infolge des Wasserabflusses. Zuweilen nimmt aber schon bei Beginn des Regens der Druck ab, so daß Vf. schon nach wenigen Minuten –4 bis 5 mm beobachtet hat; hier scheint das durch die Kanäle strömende Wasser die Luft kräftig anzusaugen.

Während 14 Monaten hat der Überdruck der Kanalluft 9 mm Wassersäule nur einmal überstiegen, der der äußeren Luft nach dem Kanal höchstens 10 mm betragen, so daß eine Wassersäule von 20 bis 25 mm genügt haben würde, das Eindringen der Kanalgase in die Häuser zu verhüten. Wesentlich geringer werden die Druckschwankungen dort sein, wo die Kanäle nicht geschlossen, sondern mit Lüftungsröhren versehen sind. Wenn demnach dennoch Wasserverschlüsse von Kanalgasen durchbrochen werden, so ist dies lediglich eine Folge unrichtig ausgeführter Hausanschlüsse. Mit der Kanalisation selbst hat dieses Durchbrechen der Wasserverschlüsse nichts zu thun.

Um über die Zusammensetzung der Kanalgase einigen Aufschluß zu erlangen, wurden durch dasselbe Rohr zunächst etwa 100 l Gase mittels eines Glockengasometers angesaugt, um etwa in der Leitung befindliche fremde Gase zu entfernen. Dann wurden in einer

frisch angesaugten Probe Kohlensäure und Sauerstoff, zeitweilig auch Kohlenwasserstoffe volumetrisch bestimmt. Auf Schwefelwasserstoff wurde nur qualitativ mittels Bleipapier geprüft, über welches das Gas gesaugt wurde. Von Zeit zu Zeit wurden auch etwa 300 l Gase durch $\frac{1}{30}$ Normalsäure gesaugt und durch Zurücktitrieren der Ammoniakgehalt bestimmt.

Der Kohlensäuregehalt betrug bei Frostwetter 0,90 bis 1,25 p. c., stieg bei Thauwetter auf 1,31 bis 1,80 p. c. Im Sommer und Herbst schwankte derselbe zwischen 2,1 bis 3,53 p. c. Der Gehalt an Sauerstoff betrug im Winter 19,6 bis 19,0 p. c., fiel allmählich und betrug im Sommer und Herbst nur 18,2 bis 16,9 p. c. Kohlenwasserstoffe waren im Sommer bis 1,2 p. c. vorhanden. Schwefelwasserstoff war gar nicht oder nur in geringen Mengen nachweisbar, Ammoniak in Spuren bis 50 mg in 1 cbm.

Vergleicht man diese Resultate mit den bereits vorliegenden Analysen aus anderen Städten (RENK, Kanalgase, S. 13), so ergibt sich, wie folgende Zusammenstellung zeigt, daß die Kanalgase aus Städten mit sogen. Abfuhr weit stärker verunreinigt sein können, als aus Schwemmkänen. Dies erklärt sich daraus, daß man in Städten mit Abfuhr die Kanäle nicht oder doch sehr mangelhaft spült, anscheinend, weil man dies nicht für notwendig hält, und daß die Massen, welche der Wasserabfuhr den Kanälen zuführt, verschwindend klein sind gegen die übrigen Stoffe, die den Kanälen zugeführt werden.

Kanäle in	Kohlensäure p. c.	Sauerstoff p. c.	Ammoniak mg in 1 cbm	Schwefel- wasserstoff p. c.
London, nach LETHBY . .	0,532	—	viel	Spur
Desgl. „ MILLER . .	0,106 bis 0,307	20,7	—	—
Paddington, nach RUSSEL . .	0,51	—	wenig	0
Boston, nach NICHOLS . .	0,082 bis 0,24	—	—	—
München, nach BEETZ . .	0,217 bis 0,443	—	7 bis 168	—
Paris, nach GLAUBRY . .	2,3 bis 3,4	17,4	—	1,25
Desgl. LEVY	—	—	0,09	—
Hannover, nach Vf. . . .	0,9 bis 1,8	19,3	Spur	0 bis Spur
Desgl. SOMMER	2,1 bis 3,53	16,9 bis 18,2	Spur bis 50	Spur.

Bei der hochgradigen Verunreinigung der hannoverschen Kanalluft war eine Prüfung auf niedere Organismen besonders angezeigt. Es wurden daher wiederholt 200 bis 300 l Kanalgas durch Nährlösungen geleitet, ohne daß es gelang, nach einigen Tagen Spaltpilze oder dergl. nachzuweisen. Die Infektion der Lösungen trat aber sicher ein, sobald nur etwa 1 l Luft von einer Abortgrube hindurchgesaugt wurde.

Es erscheint in der That sehr unwahrscheinlich, daß Kanalgas, weil völlig mit Wasserdampf gesättigt, organisierte Keime enthalten. Überdies ist von NÄGELI (Sitzungsber. d. Münchener Akad. 1879. 389), MIQUEL (Annuaire de Montsouris 1881), HANSEN (Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet 1882. 209), A. FITZ (Ber. Chem. Ges. 15. 868) u. a. wiederholt nachgewiesen, daß sich Bakterien nur von trocknen Flächen abheben, welche wohl nie in Kanälen, wohl aber in Abortgruben, Abortkübeln u. dgl. vorkommen.

Wenn es daher mindestens sehr zweifelhaft ist, ob die Kanalgas überhaupt Krankheiten verbreiten können, so ist doch festzuhalten, daß der Inhalt der Schwemmkäne mindestens nicht schlechter ist, als der aus Abfuhrstädten, daß aber die aus allen Aborten ohne Wasserspülung aufsteigenden Gase weit bedenklicher sind, als aus Schwemmkänen. (Pol. J. 247. 501—4.)

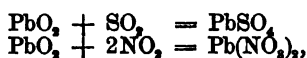
Brix, Über die Bestandteile des *Copaivabalsams*. Vf. destillierte Copaivabalsam in einem Wasserdampfstrome, wobei das Wasser eine ölige Flüssigkeit mit überführte, die über Chlorcalcium getrocknet und über Natrium rektifiziert, bei 250 bis 260° siedet; es ist dies eine farblose Flüssigkeit, ihre Formel $C_{30}H_{52}$ und ihr spez. Gewicht bei 17° = 0,892. Durch ein Gemenge von Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydiert, giebt sie Essigsäure und Terephtalsäure. Sie bildet mit Wasser ein Hydrat, $3(C_{30}H_{52}) + H_2O$, das bei 252—260° siedet und eine schöne blaue Farbe besitzt; dieses Hydrat ist löslich in Alkohol und Äther; es wird nicht zerlegt durch Kochen über Natrium und giebt sein Wasser nur an Phosphorsäureanhydrid ab. Ausser dem Kohlenwasserstoffe $C_{30}H_{52}$ enthält der Copaivabalsam eine kleine Menge harziger Stoffe. Die im Handel unter der Bezeichnung *Copaiväsäure* und *Metacopaiväsäure* sich findenden Körper bilden einen und denselben Stoff, der bei 126—129° schmilzt, keine Eigenschaften einer Säure besitzt und in Kali und Ammoniak unlöslich ist. Er löst sich in Äther und in Alkohol, woraus hinzu-

gegossenes Wasser ihn in glänzenden Nadeln fällt, welche die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ besitzen. Dieser Körper liefert ein Diacetylderivat, $C_{20}H_{30}O_2(C_2H_3O)_2$, das bei $74-75^\circ$ schmilzt. (L'union pharm. 23. 400; Arch. Pharm. [3.] 21. 229.)

7. Analytische Chemie.

W. Hampe, *Wasserfreie Oxalsäure als Titersubstanz für Normallösungen*. Da die Oxalsäure des Handels meist nicht frei von Beimengungen ist und daher die mit derselben dargestellten Normallösungen einer Feststellung ihres Wirkungswertes durch Natriumcarbonat etc. bedürfen, so empfiehlt Vf. wasserfreie Oxalsäure, die durch Sublimation leicht chemisch rein erhalten wird, zur Überprüfung alkalimetrischer Flüssigkeiten und des Chamäleons anzuwenden. (Chem. Ztg. 1883. 82.)

Guillard, *Direkte Bestimmung von schwefliger Säure und Untersalpetersäure in Gasgemischen*. Dieses Verfahren beruht auf der Eigenschaft des Bleisuperoxydes, schweflige Säure sowohl wie Untersalpetersäure unter Bildung höherer Oxydationsstufen zu absorbieren, nach der Reaktion:

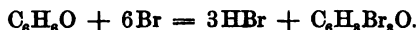


und zwar ist die Absorption der Gase eine vollständige und die Genauigkeit eine scharfe. Der dazu dienende einfache Apparat besteht im wesentlichen aus drei durch engere Röhren miteinander verbundenen 12 cm langen Cylindern von der Weite eines Reagensglases, in denen das Bleisuperoxyd auf ausgeglühtem Asbest fein verteilt ist; sind die Röhren samt Inhalt genau gewogen, so läßt man mit Hilfe eines Aspirators, dessen ausfließende Wassermenge zum Messen des Gasvolums in einem graduirten Cylinder aufgefangen wird, das getrocknete Gas langsam durchstreichen.

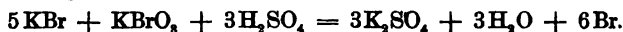
Schweflige Säure und Untersalpetersäure werden vom Bleisuperoxyd vollständig gebunden und die Gewichtszunahme der drei Röhren ergibt die Summe der Gewichte der beiden gebundenen Gase. Zur Trennung des gebildeten salpetersauren und schwefelsauren Bleioxydes kocht man am besten den Röhreninhalt mit Wasser und wenig kohlensaurem Baryt aus, bestimmt im Filtrate den Baryt als schwefelsaures oder kohlensaures Salz, worauf durch Abzug der gefundenen äquivalenten Menge Schwefelsäure von der Gesamtzunahme des Röhreninhaltes zugleich das Gewicht der Salpetersäure ermittelt wird.

Die Vorteile des Verfahrens liegen in der leichten und raschen Ausführbarkeit und der Genauigkeit, was es besonders zur Analyse des aus den Bleikammern der Schwefelsäurefabriken austretenden Gasgemisches geeignet macht, nur müssen in diesem Falle die Gase zur Zurückhaltung der mitgerissenen Schwefelsäure einen mit Koks beschickten Cylinder passieren. (Pharm. C.-H. 24. 120.)

G. Vulpinus, *Prüfung des bromsauren Kaliums*. Unter den von der neuen deutschen Pharmakopöe aufgenommenen volumetrischen Flüssigkeiten befindet sich auch eine Lösung von Kaliumbromat, dazu bestimmt, zusammen mit einer Kaliumbromidlösung den richtigen Gehalt des Acidum carbolium liquefactum an reiner Carbolsäure festzustellen. Diese beruht darauf, daß Brom mit Phenol sich umsetzt nach der Gleichung:



Das entstandene Tribromphenol scheidet sich als unlöslicher Körper aus und es wird eine bestimmte Menge Carbolsäure also im stande sein, eine gewisse Menge Brom so vollständig aus einer Flüssigkeit auszufällen, daß letztere auf Jodkaliumstärkepapier keinen blauen Fleck mehr zu erzeugen vermag. Diese bestimmte Menge Brom nun, welche von 51,6 bis 52,6 ccm einer Lösung von 1 g Acidum carbolium liquefactum in 1 l Wasser vollständig zur Bildung von Bromphenol verbraucht werden soll, läßt die Pharmakopöe frei machen durch Mischen von je 50 ccm der volumetrischen Lösungen von Kaliumbromat und Kaliumbromid unter Zusatz von 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure, wobei folgende Zersetzung vor sich geht:



Soll der Versuch ein quantitativ beweisender sein, so muß vorausgesetzt werden können, daß beide Bromverbindungen reine Präparate sind. Trifft diese Annahme nicht zu, so wird weniger Brom frei werden, dasselbe durch eine geringere Menge Carbolsäure vollständig sich binden lassen, letztere also stärker scheinen als sie ist. Hinsichtlich des Kalium boratum hat die Sache keine Schwierigkeiten, denn die Anforderungen schon der früheren Pharmakopöe haben längst dafür gesorgt, daß im Handel ein hinlänglich reines Bromkalium überall zu erhalten ist. Anders liegen die Dinge bei Kalium bromicum, welches, für therapeutische Zwecke wohl kaum je gebraucht, erst jetzt für den Apotheker

Interesse gewonnen, damit gleichzeitig aber auch die Erfahrung gebracht hat, daß vieles, was als Kaliumbromat verkauft wurde, kaum diesen Namen verdient, sondern viel eher als ein mit bromsaurem Kalium stark verunreinigtes Bromkalium hätte bezeichnet werden dürfen. Enthielt doch ein solches sogen. Kalium bromicum in einzelnen Fällen bis zu 80 p. c. Bromkalium. Mit solchem Materiale ausgeführt, mußte natürlich die von der Pharmakopöe vorgeschriebene Prüfung des Acidum carbolicum liquefactum zu den wunderlichsten Resultaten führen, und wenn in dieser Beziehung noch keine Klagen laut geworden sind, so ist man einigermassen versucht, an eine relative Seltenheit der Vornahme dieser Prüfung aus dem oben erwähnten Grunde zu denken. Haben, wie immer in derartigen Fällen so auch hier, Reklamationen bei den Fabriken diese neuerdings zur Herstellung eines Salzes von zufriedenstellender Reinheit veranlaßt, so mag sich doch bei den Zwischenhändlern noch mancher Posten Kaliumbromat von höchst zweifelhafter Güte vorfinden und von da in die Hände und in den Reagenzienschränk der Apotheker gelangen, wenn letzterer es unterläßt, eine nähere Untersuchung vorzunehmen. Eine Gehaltsbestimmung des käuflichen bromsauren Kaliums an reinem Bromat könnte auf den ersten Blick schwierig scheinen, besonders wenn man glaubt, Bromat und Bromid mit Hilfe ihrer Silbersalze trennen und unterscheiden zu sollen. In der That ist dieser Weg auch nicht gut brauchbar, denn schon aus mäßig konzentrierten Lösungen von Kaliumbromat fällt, selbst wenn sie mit Salpetersäure angesäuert sind, auf Zusatz von Silbernitrat bromsaures Silber nieder, welches sich nur schwer und unter Beihilfe von Wärme in einem großen Überschuß von Salpetersäure wieder lösen läßt. Schon eher erreicht man seinen Zweck mit einer schwach ammoniakalisch gemachten Lösung des Bromats, aus welcher Silberbromat nicht ausfällt, also durch Silbernitrat nur bei Anwesenheit von Bromkalium überhaupt ein Niederschlag entsteht, wobei freilich kleinere Bromidmengen übersehen werden können, da ja Bromsilber in Ammoniak nicht ganz unlöslich ist. Auch die scheinbar so nahe liegende Methode, durch Glühen das Kaliumbromat in Bromkalium überzuführen und aus dem stattgefundenen Gewichtsverluste durch entweichenden Sauerstoff das vorhandene gewesene Bromat zu berechnen, führt nicht zum Ziele, denn der Punkt, wo alles Bromat in Bromid übergeführt ist und die Verflüchtigung des Bromkaliums beginnt, läßt sich kaum mit Sicherheit bestimmen, da schon bei der Temperatur, welche sich mit einem BUNSEN'schen Gasbrenner erreichen läßt, das Bromkalium vollständig verflüchtigt werden kann.

Dagegen liefert die Methode der Bestimmung der Hyperoxyde auf jodometrischem Wege ein sehr einfaches Mittel, um den gewünschten Zweck zu erreichen. Bromsaures Kalium wird durch Salzsäure zersetzt in nachstehender Weise:



Läßt man nun letzteres auf Jodkalium in Lösung einwirken, so wird eine dem Chlor äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt, denn:



so daß also schließlich durch jedes Äquivalent = 167,1 Kaliumbromat 6 Äquivalente = 6×127 Tle. Jod frei werden, welche man mit der volumetrischen Natriumthiosulfatlösung mit Leichtigkeit titrieren kann. Nach dem ursprünglichen BUNSEN'schen Verfahren hätte die praktische Ausführung dieser Arbeit darin zu bestehen, daß eine gewogene Menge des Kaliumbromates in dem bekannten Chlorentwicklungsapparate mit verdünnter Salzsäure durch Kochen zersetzt, das sich entwickelnde Chlor in eine vorgeschlagene Jodkaliumlösung geleitet und die Menge des in letzterer frei gewordenen Jods mit Natriumthiosulfatlösung bestimmt wird. Die Methode ist aber einer bedeutenden Vereinfachung fähig in der seiner Zeit von HEMPEL in LIEBIG's Annalen (1858) für technische Zwecke vorgeschlagenen und vor wenigen Monaten durch DIEHL in DINGLER's polytechnischem Journal wieder in Erinnerung gebrachten Weise, indem man bei Bestimmung von Hyperoxyden die Destillation, beziehungsweise Einleitung des Chlors in eine vorgeschlagene Jodkaliumlösung wegfällt und das Chlor sich innerhalb der letzteren selbst entwickeln läßt.

Hiernach gestaltet sich, wenn gleichzeitig auf Vereinfachung von Wägung und Rechnung Rücksicht genommen werden soll, der Versuch folgendermaßen: Man wägt sich genau 0,10 g des zu untersuchenden bromsauren Kaliums ab, bringt dasselbe nebst 2,0 g Jodkalium in ein tariertes Becherglas, bewerkstelligt die Lösung beider Salze durch 5,0 g heißes Wasser, wägt sodann weitere 10,0 g kaltes destilliertes Wasser und 15,0 g 25 prozentige reine Salzsäure bei und läßt aus der 50 ccm-Bürette Zehntel-Normalnatriumthiosulfatlösung genau bis zur völligen Entfärbung einlaufen, wenn man nicht etwa vorzieht, aus einer Vollpipette gleich 50 ccm, d. h. einen Überschuß von Thiosulfatlösung zuzugeben und nach Zusatz von etwas Jodzinkstärkelösung mit der volumetrischen Jodlösung

rückzutitrieren. Nimmt man das Äquivalent des bromsauren Kaliums zu 167,1 an, so wird, da laut oben angegebener Gleichung 1 Äquivalent Kaliumbromat 6 Äquivalente Jod frei macht, jeder Kubikzentimeter verbrauchter Zehntel-Normalthiosulfatlösung $\frac{167,1}{6.10000}$

= 0,002785 g reines Kaliumbromat indizieren und mit letzterem Werte daher die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Thiosulfatlösung zu multiplizieren sein. Die hierbei erhaltenen Milligramme drücken direkt den Prozentgehalt des untersuchten Salzes an reinem Kaliumbromat aus. Der Durchschnitt einer größeren Anzahl in beschriebener Weise ausgeführter Versuche ergab einen Verbrauch von 35,6 ccm Thiosulfatlösung, entsprechend einem Gehalte von 99,42 p. c. an reinem Bromat. Berücksichtigt man die unvermeidlichen kleinen Verluste besonders durch Verflüchtigung geringer Jodmengen, so darf ein Präparat dieser Art als für den pharmakopöischen Zweck genügend rein betrachtet werden.

Will man aber von einer quantitativen Bestimmung absehen und sich nur im allgemeinen vergewissern, daß eine bedeutende Verunreinigung mit Bromkalium nicht vorliegt, so wird man sich letztere Überzeugung verschafft haben, wenn eine mit fünf Tropfen Ammoniakflüssigkeit versetzte Lösung von 0,10 g des Kaliumbromates in 2,0 g Wasser durch einen Tropfen der volumetrischen Silbernitratlösung nicht getrübt wird und auch eine ammoniakfreie, aber nur zweizehntelprozentige Lösung des zu prüfenden Salzes mit der Silberlösung klar bleibt. (Arch. Pharm. [3.] 21. 186–90.)

E. A. Grete, Bestimmung des Stickstoffes im Salpeter. Vf. führt die Reduktion des Salpeters nach seiner Methode mit xanthogensaurem Kali, die er zuerst im Jahre 1878 (Chem. Ges.) veröffentlichte, auf die Wirkung des Schwefelwasserstoffes in alkalischer Verbindung zurück und hält die in neuerer Zeit vorgeschlagene Methode von RUFFLE für eine auf das gleiche Prinzip begründete und daher für eine Modifikation der seinigen. Um exakte Resultate zu erzielen, bedarf es der Anwendung ziemlich großer Mengen Xanthogenates, etwa der Hälfte des mit der Substanz gemischten Natronkalkes. Hinter die Substanz legt man ebenfalls eine Mischung von Natronkalk mit Xanthogenat, vor dieselbe gewöhnlichen Natronkalk. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Eisenach 1882. 201.)

J. König, Über Stickstoffbestimmungen in salpeterhaltigem Peruguano. Von den Fabrikanten des aufgeschlossenen Peruguano ist unter Bezugnahme auf den Umstand, daß der rohe Peruguano beträchtliche Mengen von Stickstoff in Form von Salpetersäure enthält, welche sich im Superphosphate nachher ebenfalls befinden, verlangt, statt der bis dahin üblichen Methode der Stickstoffbestimmung die RUFFLE'sche Methode anzuwenden. Sie ist etwas zeitraubend, da man mehrere Wägungen vorzunehmen hat, und außerdem ist in dem anzuwendenden Gemische von Kohle, Schwefel ein nicht ganz unbeträchtlicher Teil Stickstoff enthalten, den man in Abzug zu bringen hat. Versuche mit einem Gemische von 100 g fein gepulvertem Natronkalk, 12 g xanthogensaurem Kali und 5 g Weinsäure anstatt des RUFFLE'schen Gemisches haben Zahlen ergeben, welche mit den nach der Methode RUFFLE ermittelten nahezu übereinstimmen, in der Regel sogar noch ein wenig höher waren. Setzt man dem Peruguano noch Salpeter hinzu, so ergibt diese wie die RUFFLE'sche Methode zu niedrige Zahlen. Es muß noch ermittelt werden, ob und wie für derartige Zwecke das obige Gemisch abgeändert werden muß. Statt der RUFFLE'schen Methode ist obiges Gemisch mit Vorteil bei dem jetzt im Handel vorkommenden Peruguano anzuwenden. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Eisenach 1882. 201.)

E. A. Grete, Bestimmung der Phosphorsäure. Vf. teilt eine neue Bestimmungs-methode der Phosphorsäure auch in eisen- und thonerdehaltigem Materiale mit. Die Lösung des Materiales geschieht entweder auf eine der bekannten Weisen, oder, falls die Zerstörung organischer Bestandteile nötig ist, so, daß 20 g der Substanz, mit einer konzentrierten Lösung von Natronlauge und Salpeter gut durchfeuchtet, in einer Platin- oder Silberschale schwach geglüht und dann in Salz- oder Salpetersäure gelöst werden. Nach Auffüllung von 500 ccm wird filtriert. Vom Filtrate werden 50 ccm annähernd neutralisiert, mit 50 ccm der üblichen Lösung von Natriumacetat versetzt und der Niederschlag auf einem großen Filter gesammelt. Ein geringes Auswaschen mit Wasser zur Entfernung der Lösung von Kalkphosphat ist vorteilhaft, aber nicht absolut nötig. Die in einem $\frac{1}{2}$ -Literkolben aufgefangene essigsäure Lösung wird für später zurückgestellt. Den Niederschlag löst man mit verdünnter heißer Salzsäure aus einer Spritzflasche vom Filter, wäscht gut nach und zersetzt das Filtrat zunächst mit NH_4OH , dann mit weinsaurem oder citronensaurem Ammon bis zur klaren Lösung des Eisen- und Thonerdephosphates. Aus dieser Flüssigkeit wird die P_2O_5 mit Magnesiamixtur, unter Zusatz von viel NH_4OH , ausgefällt und der Niederschlag, der leicht durch mehrmaliges Abhebern oder Auswaschen auf dem Filter von der eisenhaltigen Flüssigkeit getrennt werden kann, nach seiner Lösung in wenig Salzsäure oder Essigsäure mit der zurückgestellten Lösung vereinigt und dann auf 500 ccm aufgestellt. Nun wird die Phosphorsäure in bekannter Weise mit Uran-

lösung titriert. Die Schnelligkeit der Operationen, sowie der Umstand, daß alle etwaigen Fehler bei deren einigermaßen sorgfältigen Ausführung bis zur Titrierung das Resultat verhältnismäßig wenig beeinflussen, da sie sich auf 10 g Substanz beziehen, machen die Methode zu einer recht empfehlenswerten. (Tageblatt der Naturf.-Vers. zu Eisenach 1882. 204.)

C. H. Wolff, Über die *Dauer der spektralanalytischen Reaktion von Kohlenoxyd*. Der Vf. weist darauf hin, daß schon vor SALFELD (S. 250) JÄDERHOLM über diesen Gegenstand Mitteilungen gemacht hat. Derselbe hat gefunden, daß sich das Kohlenoxyd im Blute noch nach zwei Jahren nachweisen läßt. Wesentlich anders gestaltet sich die Möglichkeit des Nachweises von CO im Blute, wenn dasselbe erst post mortem nach längerer Zeit dem Körper entnommen wurde. An der Leiche, wo andauernd lebhaft chemische Umsetzungen vor sich gehen, liegen die Verhältnisse weniger günstig. Indes scheint der Nachweis des CO auch hier noch nach verhältnismäßig langer Zeit zu gelingen. Bei den von JÄDERHOLM in dieser Richtung angestellten Versuchen waren zwei Tage bis ein Monat nach dem Tode des Tieres verlossen, ehe die Obduktion erfolgte, und in allen Fällen konnte die Intoxikation mit CO mit Sicherheit nachgewiesen werden. LIMAN sagt, daß der Nachweis des Kohlenoxydes noch beim Vorhandensein von Grünfärbung des Rumpfes und bei stark vorhandener Fäulnis in Leichen gelänge. Nach GAMGEE soll es für den späteren Nachweis des CO nicht gleichgültig sein, ob die Vergiftung langsam erfolgte oder rasch; bei langsamem Tode soll der Nachweis länger gelingen, bei rapidem Tode schon am zweiten Tage fraglich sein.

Es können aber auch Verhältnisse obwalten, unter denen sich an der Leiche der Kohlenoxydod überhaupt nicht konstatieren läßt. Das Gas verschwindet aus der Blutmasse, wenn das Individuum längere Zeit atmosphärische Luft atmet, indem es entweder durch den Sauerstoff allmählich wieder verdrängt wird oder auch, was wahrscheinlicher ist, zum Teil wenigstens zu Kohlensäure verbrennt. Werden mit CO vergiftete comatös aufgefunden und in frische Luft gebracht, und bleiben sie noch einige Zeit am Leben, so kann schon nach wenigen Stunden die Spektralanalyse negativ ausfallen. So fanden Hofmann nach 17 Stunden, CASPER-LIMAN nach 6 Stunden kein CO mehr im Blute und WESCHE hatte schon nach zwei Stunden kein deutliches Spektrum (es war der Beschreibung nach das gemischte Kohlenoxyd und Oxyhämoglobinspektrum, siehe JÄDERHOLM, Abbild. Fig. 4 und 5). Ebenso kann es auch gehen, wenn bei Kohlendunstvergiftung, bei Leuchtgas wird das aus nahe liegenden Gründen nicht so leicht der Fall sein, der Intoxizierte in dem Raume liegen bleibt, in dem er vergiftet wurde: er fällt in Coma, die Kohlen brennen aus, die Luft des Zimmers erneuert sich durch Zuströmen von außen, das CO im Blute wird durch die fortwährende Atmung ausgeschieden und umgesetzt, aber die durch dasselbe im Körper bewirkten Veränderungen, Lungenhyperämie und Ödem, Hirnhyperämie und Ödem sind so groß, daß die Atmung endlich aufhört und der Tod eintritt. Obgleich hier der Tod in beiden Fällen zweifellos durch Kohlendunst veranlaßt war, sind wir bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse nicht in der Lage, ein positives Urteil in dieser Richtung abzugeben. Die äußeren Umstände, die lokalen Verhältnisse werden in der Mehrzahl der Fälle eine mehr oder weniger grobe Wahrscheinlichkeitsdiagnose zulassen. In derselben Weise erklären sich die oft sehr abweichenden Befunde mehrerer Leichen, die in demselben Raume umgekommen sind, die einen starben noch in der Kohlenoxydatmosphäre, während die anderen die ersteren überlebten und erst nach Erneuerung der Luft starben.

Bei Anwendung von Schwefelammonium als Reduktionsmittel warnt Vf., wie dies schon NAWROCKI gethan hat, vor einem zu großen Überschuße desselben; es entstehen dadurch weitgehendere Zersetzungen des Hämoglobins, und der äußerst charakteristische Streifen des reduzierten Hämamins erscheint dann im Spektrum. (Rep. anal. Chem. 3. 83—84. Blankenese.)

Georg Buchner, *Einige Beobachtungen über das Verhalten des Schwefelammoniums zu den Metallen der Schwefelammoniumgruppe*, wenn diese sich als Doppelsalze der Pyrophosphorsäure (pyrophosphorsaures Metalloxyd, pyrophosphorsaures Natron) in Lösung befinden. Vermischt man die Lösungen der Salze des Manganoxyduls, Manganoxydes, Eisenoxyduls und Eisenoxydes, Uranoxyd, Nickel und Kobaltoxyd, Zinkoxyd, Thonerde, Chromoxyd mit einer Lösung von pyrophosphorsaurom Natron, so entstehen Doppelsalze, welche sich als Niederschlag abscheiden, doch ist dieser Niederschlag mit Ausnahme der Verbindung des Chromoxydes im Überschuße des pyrophosphorsaurom Natrons löslich. Der Vf. hat das Verhalten dieser Lösungen gegen Schwefelammonium studiert und teilt folgende Resultate mit.

Es werden aus der Lösung der pyrophosphorsaurom Doppelsalze durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt: Zink, Kobalt, Nickel, Eisenoxydul und Oxyd. Davon nicht gefällt: Manganoxydul, Manganoxyd, Uran, Chrom und Aluminium. Aus

dieser Lösung wird beim längeren Stehen oder Erwärmen als pyrophosphorsaures Doppelsalz gefällt: Manganoxydul und Manganoxyd, beide als $P_2O_7 \cdot (Mn, NH_4, Na)$. Beim Kochen und nachherigem Erkalten fällt aus dieser Lösung nieder: Aluminium und Chrom. Das Uran bleibt auch beim Kochen in Lösung.

Wie man aus diesen Versuchen ersieht, zeichnet sich hier besonders das Mangan durch seine, von dem sonstigen Verhalten gegen Schwefelammonium abweichende Reaktion aus. Sowohl als Oxydul als auch als Oxydsalz wird es nicht als Sulfür, sondern als pyrophosphorsaures Doppelsalz gefällt, wobei das Oxyd reduziert und in das Oxydulsalz übergeführt wird. In diesem Verhalten zeigt sich deutlich die Annäherung des Mangans an die Gruppe des Magnesiums, während die Metalle der sogen. Eisengruppe (Fe, Co, Ni) ungehindert der Verwandtschaft zum Schwefel folgen. Das Zink wird nicht beeinflusst in seinem Verhalten gegen Schwefelammonium, wohl aber wird die Fällung des Chroms, Aluminiums und Urans verhindert. Man sollte glauben, daß die Verschiedenheit in dem Verhalten dieser pyrophosphorsäuren Verbindungen gegen Schwefelammonium, gut sich zu Trennungen in der quantitativen Analyse benutzen lassen werde. Dem ist aber nicht so, und schon die ersten diesbezüglichen Versuche ließen den Vf. davon absehen. Bei den Metallen, bei welchen eine solche Trennung wünschenswert erschiene, ist die Ausfällung nicht vollständig genug, während bei denjenigen, wobei das stattfindet, weit bessere Trennungsmethoden bereits vorhanden sind. (Arch. Pharm. [3.] 21. 115—20.)

D. Sidersky, *Trennung von Strontian und Kalk*. Diese Methode beruht auf folgenden, durch mehrfache analytische Arbeiten festgestellten Beobachtungen. 1. Setzt man zu einer neutralen Strontianlösung ein Gemisch von schwefelsaurem und oxalsaurem Ammon, so entsteht ein Niederschlag von nur schwefelsaurem Strontian und keine Spur von oxalsaurem Strontian. 2. Setzt man zu einer neutralen Kalklösung ein Gemisch von schwefelsaurem und oxalsaurem Ammon, so fällt immer oxalsaurer Kalk und keine Spur von schwefelsaurem Kalk aus. 3. Setzt man zu einer kalkhaltigen Strontianlösung das erwähnte Gemisch, so entsteht ein Niederschlag von schwefelsaurem Strontian und oxalsaurem Kalk, welche zwei Verbindungen, auf das Filter gebracht und ausgewaschen, durch verdünnte Säure voneinander getrennt werden. (Ztschr. anal. Chem. 22. 10—14. Jan.)

J. W. Chalmers Harvey, *Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung der Chromsäure in Chromaten und Dichromaten*. Das Prinzip dieses Verfahrens besteht darin, daß man die Substanz mit überschüssigem Zinnchlorür und Salzsäure erhitzt, wobei sich Chromchlorid und Zinnchlorid bildet:



Der Überschufs des Zinnchlorids wird dann dadurch bestimmt, daß man überschüssiges Eisenchlorid zusetzt und mit Dichromatlösung titriert. (Chem. N. 47. 86—87.)

C. Arnold, *Über die Bestimmung der Harnsäure nach Cook*. Nach dieser Methode soll man 300—400 ccm Harn mit Natronlauge alkalisch machen und den entstandenen Phosphatniederschlag abfiltrieren. Zu 100 ccm des klaren Filtrates werden ca. 4 ccm Zinksulfatlösung (1:3) gesetzt, der Zinkniederschlag, welcher die Harnsäure enthält, abfiltriert und mit einer gesättigten Lösung von harnsaurem Zink gewaschen; hierauf samt Filter (?) in einen Apparat zur Bestimmung des Stickstoffes gebracht, 50 ccm starke Bromlauge zugefügt und aus dem sich entwickelnden Stickstoffe die Harnsäure berechnet. Cook hat, wie der Vf. ausführt, diese Methode jedenfalls nur ganz oberflächlich durchgeprüft, wovon man sich leicht durch den Versuch überzeugen kann. Aus dem Stickstoffgehalte, der sich aus harnsaurem Zink mit Bromlauge entwickelt, die Harnsäuremenge zu berechnen, ist geradezu unmöglich, da die Zersetzung der Harnsäure sowohl von dem Gehalte der Lauge an Alkali, als an Brom abhängt, wie Vf. sich durch eine Reihe von Versuchen überzeuget. Ferner scheinen Cook die Arbeiten von HUFNER und FALK über das Verhalten der Harnsäure zu Bromlauge vollständig unbekannt zu sein. (Rep. anal. Chem. 3. 19. März. Hannover.)

Leopold Mayer, *Nachweis des Wollschweifs fettes im Unschlitt und in anderen Fetten*. Seit einiger Zeit kommen im Handel Unschlittsorten vor, welche mit dem billigen destillierten Wollschweifsfette, also eigentlich den Wollschweifsfettsäuren bis zu 30 p. c. versetzt werden. Vf. wurde auf diese Verfälschung zuerst aufmerksam, als ihm von einem Wiener Händler eine Unschlittprobe zur Untersuchung vorgelegt wurde, welche im höchsten Maße verdächtig erschien. Diese Probe erwies sich als nichts anderes wie destillierte Wollschweifsfettsäuren; die quantitative Prüfung auf Glycerin ergab in dem fraglichen Muster einen Gehalt von nur 0,2 p. c. Je 1 g des Fettes erforderte 169,8 mg und je 1 g der abgeschiedenen Fettsäuren 170,8 g KOH zur Verseifung. Die Probe bestand somit fast ausschließlich aus freien Fettsäuren.

Die auf gewöhnliche Weise abgeschiedenen Fettsäuren (Verseifung mit alkoholischer

Kalilauge, Abdampfen des Alkohols unter Wasserezusatz und Zersetzung der gebildeten Seifen mit Schwefelsäure) wurden jedoch schon nach einigen Tagen gelb und nach sechs Monaten zeigten dieselben eine dunkel orangefarbene Färbung. Der Geruch ist der charakteristische des Wollschweifettes, hervorgebracht durch die verschiedenen flüchtigen Fettsäuren. Der Schmelzpunkt der abgeschiedenen Fettsäuren betrug $41,8^{\circ}$, der Erstarrungspunkt 40° , der Schmelzpunkt des ursprünglichen Fettes $42,1^{\circ}$, der Erstarrungspunkt 40° .

Es gelang dem Vf. unterdessen, destilliertes Wollschweifett zu erhalten, und sowohl das ursprüngliche Fett, als auch die abgeschiedenen Fettsäuren zeigten dasselbe Verhalten, wie die erwähnte Probe. Da nun in jedem Wollschweifette Cholesterin in bedeutender Menge vorhanden ist, so war anzunehmen, daß dieses auch in dem destillierten Produkte enthalten sei. Dasselbe war mit größter Sicherheit auf folgende Art nachzuweisen: Die abgeschiedenen Fettsäuren wurden mit Atzkali verseift, die so erhaltene Seife mit Äther ausgeschüttelt. Hierbei geht das Cholesterin in Lösung und kann nun im Ätherextrakte nach dem Abdampfen des Äthers mit Salzsäure und Eisenchlorid an der rotviolettten bis violetten Färbung sicher erkannt werden. (Mit dem Ätherrückstande kann man natürlich noch alle anderen Cholesterinreaktionen vornehmen.) Führt man die Probe mit Salzsäure und Eisenchlorid direkt mit den abgeschiedenen Fettsäuren oder dem ursprünglichen Fette aus, so können geringe Mengen Cholesterin, infolge des störenden Einflusses der Fettsäuren, leicht der Nachweisung entgehen.

Handelt es sich nun darum, im Unschlitt Wollschweifett nachzuweisen, so wird die Probe verseift, die Seife mit Äther ausgeschüttelt und mit dem Ätherrückstande die Cholesterinprüfung vorgenommen. Auf diese Weise gelingt es leicht, noch 5 p. c. Wollschweifett im Unschlitt oder in anderen Fetten festzustellen.

Bekanntlich verseift sich Cholesterin nicht und trotzdem scheint die Verseifung eines Unschlitts mit Kalilauge, in welchem Wollschweifett vorhanden ist, eine vollständige zu sein, da die geringen Cholesterinmengen in der Seifenlösung löslich sind. Da kein anderes Fett so bedeutende Cholesterinmengen enthält, als dies eben bei dem Wollschweifette der Fall ist, so kann mit Sicherheit aus der Cholesterinprobe, der Gelbfärbung und dem charakteristischen Geruche der abgeschiedenen Fettsäuren auf einen Gehalt an Wollschweifett in der Probe geschlossen werden. (Pol. J. 247. 305—6.)

8. Technische Chemie.

P. T. Austen und F. A. Wilber, Über die *Ausfüllung von Titansäure*. Die Erze werden mit Kaliumnitrat und Kaliumcarbonat geschmolzen, dann mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure zur Trockne verdampft. Man erwärmt dann den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser, verdünnt, ohne zu filtrieren, auf 400—500 ccm, versetzt mit schwefeliger Säure und Essigsäure (50—60 ccm) und kocht. Es entsteht ein flockiger Niederschlag von Titansäure, der nach dem Behandeln mit Ammoniumfluorid und Schwefelsäure zur Verjagung der Kieselsäure rein ist, wenn keine Phosphorsäure neben Eisen vorhanden war. In diesem letzteren Falle, sowie auch, wenn sehr viel Eisen neben sehr wenig Titansäure in dem Erze enthalten ist, schmilzt man, nach Verjagung der Kieselsäure mit Soda, extrahiert das Natriumphosphat, schmilzt den Rückstand mit Natriumdisulfat und fällt die Titansäure durch Kochen. (Amer. Chem. Journ. 4. 211; Chem. Ind. 6. 15—16.)

L. Stoltzer, Über *Krystalle im Innern eines schwedischen Cementstahles*. Bei der Darstellung dieses Stahles werden in der Regel 25000—28000 kg Eisen angewendet, welche man mit Holzkohlenpulver in Thonkästen unter einer Sandschicht erhitzt. Nach 35 Tagen, welche Zeit die Anheizung und auch die Abkühlung umfaßt, ist die Cementation beendet. Der Stahl enthält etwa 1,60 p. c. Kohlenstoff. In einem Stabe desselben, welcher im heißesten Teile des Ofens gelegen hatte, bemerkte man nach der Cementation Aufblähungen, welche mit Krystallen besetzt waren. Der Verf. hat dieselben von Des Cloizeaux untersuchen lassen, welcher sie für reguläre Oktaeder erklärte, wie sie häufig im Gußeisen vorkommen. (C. r. 96. 490. [19.*] Februar.)

Ed. List, Ist *Ameisensäure ein Bestandteil des Rums*? Diese Frage beantwortet der Vf. so: Daß Ameisensäure allerdings als Produkt der Gärung des Rohzuckers auftreten kann und in vielen, jedenfalls unverfälschten Rumsorten zum Teil in nicht ganz geringer Menge nachgewiesen wurde. Demnach darf das Auffinden von Ameisensäure in Rum nicht als Beweis dafür gelten, den Rum als gefälscht zu erklären. (Rep. anal. Chem. 3. 33—35. 1. Febr.)

A. Bazaroff, Über die *Oxydation des Schwefels beim Schwefeln der Weinberge*. Als Mittel gegen *Oidium Tuckeri* wird seit mehr als zwanzig Jahren mit Erfolg Bestreuen der Weinberge mit Schwefelblüte angewandt. Die Wirkungsweise blieb jedoch unangeklärt. Nach POULACQ liefert der Schwefel dabei Schwefelwasserstoff, nach MARES Schwefelcalcium, nach MORITZ schweflige Säure. Vfs. unmittelbar am Weinberge vorgenommene

Versuche bestätigen letztere Ansicht; der Gehalt der Luft an SO_2 betrug 0,004 Volumprocente oder 0,009 Gewichtsprocente. Wenn auch dieser Gehalt gering erscheint (derselbe ist zehn-, resp. siebenmal geringer, als der Gehalt der Luft an CO_2), erklärt doch die bedeutende desinfizierende Wirkung des SO_2 die günstigen Resultate zur Genüge. (Zurn. rusk. chim. obac. 14. 396—98. Dez. 1882.)

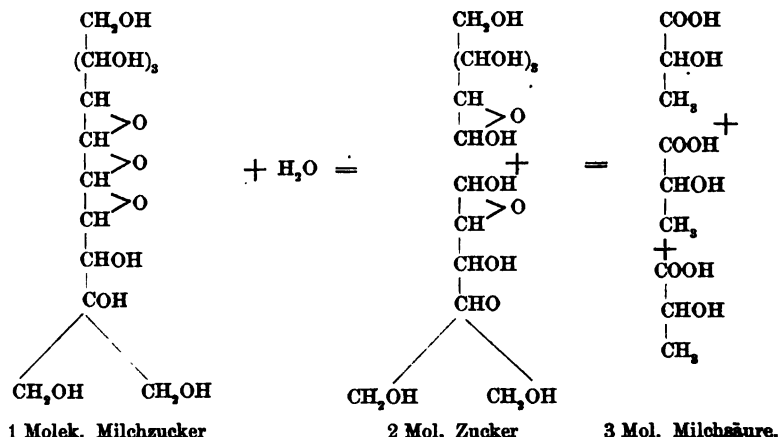
Alexander Müller, Über *Molkenbrot*. Da man bisher in Berlin für die Molken keine rechte Verwendung hatte, Schweinehaltung stellte sich als unrentabel heraus, Milchkuckerfabrikation hatte ebenfalls ihre Bedenken, so liefs man die Molken meist in den Rinnstein laufen. BOLLE hat nun das Verdienst, zuerst das sogen. Molkenbrot angefertigt zu haben. Es wird täglich frisch geliefert in einer etwas gröberen und einer feineren Sorte. Zu der besseren Sorte wird etwas ganze Milch mit verwandt. Die Molken, gegen 3000 l pro Tag, werden in einem besonders für diesen Zweck konstruierten, der Firma HECKER & Co. patentierten Vakuumapparate auf etwa $\frac{1}{4}$ ihres Volums kondensiert und hierauf mit der erforderlichen Menge Mehl etc. zu Teig verarbeitet. Man rechnet etwa auf 1 Pfd. Mehl $\frac{1}{4}$ Pfd. kondensierte Molken. Es kann auch nebenher noch Magermilch oder Vollmilch zum Teige hinzugesetzt werden, je nachdem man die Eiweifsstoffe oder das Fett in dem Gebäcke vermehren will. (Tagebl. der Naturf.-Versamml. zu Eisenach 1882. 200.)

Horace Köchlin, Über *Indophenol*. Der Vf. beschreibt Versuche über die Darstellung dieses Farbstoffes und Anwendung desselben in der Färberei. (Monatsh. f. Chem.; Chem. N. 47. 40. 26. Jan.)

M. C. Traub, Über die *Zusammensetzung der Kakaobutter*. Der Vf. hat gefunden, dafs die von KINGZETT (78. 49) angegebenen Säuren in der Kakaobutter nicht existieren, sondern dafs dieselbe aus den Glycerylestern der Öl-, Laurin-, Palmitin-, Stearin- und Arachinsäure zusammengesetzt ist, durch deren eigentümliche Mischungsverhältnisse, ähnlich vielen Metalllegierungen, einerseits die feste Konsistenz, andererseits der niedere Schmelzpunkt bedingt zu sein scheint. (Arch. Pharm. [3.] 21. 19—23.)

Kleine Mitteilungen.

Über Gärung und Fermente, von L. LIEBERMANN. (Forts. u. Schluß aus vor. Nr.). Ähnlich wie die Kohlensäure (s. das Schema in der vor. Nr.) kann auch die Milchsäuregärung aufgefaßt werden, nur dafs hierbei die Carboxylgruppe nicht als Kohlensäure, sondern in der Milchsäure auftritt.



Das Milchsuckermolekül wird also unter Wasseraufnahme zunächst in zwei Moleküle direkt gärungsfähigen Zuckers und dieser hierauf in drei Moleküle Milchsäure zerlegt. Und so könnten noch andere Beispiele angeführt werden, auch solche, welche eine Hydratation bei Fäulnisprozessen nachweisen, doch begnügt sich Vf., nur ein Beispiel für die letzteren anzuführen, nämlich die faulige Gärung des ameisen-sauren Kalkes, bei welcher unter Wasseraufnahme kohlen-saurer Kalk, Kohlensäure und Wasserstoff entstehen, nach der Gleichung:



und verweist im übrigen auf das Lehrbuch der physiologischen Chemie von HOPPE-SEILER, wo man auf S. 117 bis 125 eine große Anzahl solcher Beispiele zusammengestellt findet.

Wir finden aber nicht nur, daß die durch bestimmte Organismen bewirkten Gärungen gleichfalls unter Wasseraufnahme stattfinden, sondern daß es auch solche Fermentationsprozesse giebt, welche zwar durch ungeformte Fermente bewirkt werden, bei denen aber eine Hydratation bisher nicht nachgewiesen werden konnte, wie die Umsetzung des myronsauren Kalis in Zucker, saures schwefelsaures Kali und Senföhl.

Die tiefer greifende Spaltung des Gärmaterials unter dem Einfluß der sogenannten geformten Fermente läuft doch nur auf einen quantitativen Unterschied hinaus. Auch das Invertin bewirkt z. B. eine Spaltung des Rohrzuckers, indem derselbe in Dextrose und Levulose zerfällt. Die weitere Spaltung ist lediglich eine Frage der Kraftquantität. Vf. erinnert an die Wirkung der Natronlauge, welche in verdünntem Zustande und bei mäßigem Erwärmen den Rohrzucker einfach invertiert, konzentrierter aber die Spaltungsprodukte des Rohrzuckers unter Milchsäurebildung zu zerlegen vermag, gleich dem wahren Milchsäureferment. Es wird aber doch gewiß nicht gestattet sein, etwas als charakteristisch für das organisierte Ferment anzusehen, was ebenso durch Natronlauge bewirkt werden kann. Vielleicht wird uns schon die nächste Zeit mit organischen Basen bekannt machen, die sich in dieser Beziehung von der Natronlauge durchaus nicht unterscheiden.

Welche Bedeutung kann nun noch die Meinung haben, daß zum Unterschiede von den ungeformten Fermenten die sogenannten eigentlichen Gärungserreger neue Bindungsweisen der Atome bewirken sollen, neue Anlagerung von Sauerstoff an Kohlenstoff? Muß denn eine solche nicht bei jedem Hydrationsprozeß angenommen werden? Kann denn das geschlossene affinitätslose Wassermolekül in wirklich chemische Verbindung treten? Das ist nach unseren chemischen Begriffen nicht möglich. Immer müssen wir dabei eine Spaltung des Wassers annehmen, da erst diese mit freien Affinitäten begabten Spaltungsprodukte verbindungsfähig sind. Jedenfalls müssen nun neue Bindungsweisen entstehen, und zwar sowohl zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff oder Sauerstoff, als auch zwischen Sauerstoff oder dem Hydroxylrest des Wassers und Kohlenstoff oder Sauerstoff. Letztere Bindungsweise findet jedoch nur bei anhydridischer Bindung statt. Sie kommt indes bei Fermenten nicht in betracht, da viele Forscher die Wirkung derselben geradezu als eine Lösung ätherartiger Bindungen auffassen. Es wird auch gewiß keinem Chemiker beifallen, das eine Molekül Wasser, welches dem Dextrin bei der Bildung von Traubenzucker durch die Diastase zugeführt wurde, für Krystallisationswasser oder dergleichen zu erklären.

Im Vorhergehenden war Vf. zu zeigen bemüht, daß zwischen geformten und ungeformten Fermenten, was ihre Wirkung betrifft, kein Unterschied besteht. Worin soll aber der Unterschied bestehen, wenn nicht hierin? Die Zellnatur des geformten Ferments kann nicht maßgebend sein, denn auch die ungeformten Fermente sind Zellprodukte, und es ist ganz gleichgültig, ob diese Fermente mit den oder ohne die Zellen, von denen sie erzeugt wurden, zur Anwendung gelangen. Das Ptyalin bildet sich in den Zellen der Speicheldrüsen, die Pankreasfermente (Trypsin, ferner das diastatische und Fett zerlegende) in den Zellen des Pankreas, das Pepsin, Labferment, in den Drüsenzellen der Magenschleimhaut, die Fermente des Darmsafts in den Darmdrüsenzellen, die Diastase im Malzkorn, das Pflanzenpepsin in zahlreichen Samenarten, das Papain in den Früchten von *Carica papaya*, das Emulsin in den bitteren Mandeln, das Myrosin im Senfsamen. Es bliebe also noch das Verhalten der Fermente gegen Gifte zu erörtern, da wir von anderen Einflüssen, Temperaturerhöhungen, wissen, daß sich die geformten und ungeformten Fermente fast gleich verhalten, und daß ihre Wirkung schon unterhalb der Temperatur des siedenden Wassers erlischt. Ist es aber zulässig, Zellprodukte und lebende Zellen, was ihr Verhalten gegen Gifte betrifft, unter einem Gesichtspunkt zu betrachten und darauf Unterschiede zu gründen, wie das erst jüngst wieder durch ADOLPH MEYER (Die Lehre von den chemischen Fermenten oder Enzymologie. Heidelberg 1882. S. 43—51) geschehen ist? Ist es nicht bezeichnend, wenn dieser verdienstvolle Forscher ein besonderes Gewicht darauf legt, daß die Enzyme im Gegensatz zu den geformten Fermenten gegen Atmungsgifte unempfindlich sind? Mit demselben Rechte könnten wir es wohl für erwähnenswert halten, daß es uns gelingt, mittels Blausäure den Menschen, nicht aber dessen Speichel zu vergiften.

Eine Parallele kann nur dann gezogen werden, wenn wir den Organismus, von welchem die ungeformten Fermente geliefert werden, als Ganzes betrachten. Vergiften wir das Tier mit Blausäure, so wird dessen Pankreas sicherlich sofort aufhören, Trypsin zu produzieren, und es wird nur dasjenige Ferment zur Wirkung gelangen, welches schon vor der Vergiftung fertig gebildet war.

Also auch in dem Verhalten gegen Gifte können wir keinen wesentlichen Unterschied zwischen den verschiedenen Fermenten konstatieren, und wir müssen einen solchen selbst dann leugnen, wenn es uns nicht schon längst gelungen wäre, aus der Hefe das Invertin durch Lösungsmittel zu extrahieren. Hiermit aber ist nachgewiesen, daß wenigstens die eine Wirkung

der Hefe, die Rohrzucker invertierende, auf der Gegenwart eines ungeformten Ferments beruht, und daß die invertierende Wirkung der Hefe nur insofern von der Hefezelle abhängt, als das Ferment von dieser bereitet wird. Ist es uns aber gelungen, dies nachzuweisen, so heißt es doch, die wissenschaftliche Vorsicht zu weit treiben, einzig und allein darum, weil uns die Extraktion des Alkohol bildenden Ferments noch nicht gelungen ist, diese Art der Hefewirkung einer Kraft zuzuschreiben, welche mit der einem chemischen Ferment innewohnenden nichts gemein hat. Wollen wir trotzdem einen Unterschied aufstellen, so kann derselbe nur darin bestehen, daß es gewisse Zellen giebt, welche stabilere, und andere, welche außerordentlich leicht zersetzliche Fermente liefern, so daß diese bisher noch nicht isoliert werden konnten. — Immerhin ist jedoch noch ein Umstand zu berücksichtigen, nämlich der, daß Hefezellen und ähnliche organisierte Gärungserreger durch Membranen hindurch nicht wirken, daß also bei ihnen zur Hervorbringung einer Wirkung die unmittelbare Berührung der Zelle mit dem zu vergärenden Stoffe notwendig ist, worin viele eine mächtige Stütze jener Ansicht erblicken, derzufolge die Wirkung der Hefe nicht auf der Gegenwart eines chemischen Ferments beruht. Nach des Vf.'s Erachten wiegt auch diese, soviel ihm bekannt ist, von MITSCHERLICH zuerst beobachtete Thatsache nicht schwer, da die Annahme gestattet ist, daß z. B. das Alkohol und Kohlensäure bildende Ferment der Hefe durch die Zellulosemembran, die Hülle der Hefezelle, nicht diffusionsfähig ist und demnach nur im Innern der Zelle zu wirken vermag, wohin der zu vergärende Körper durch Diffusion gelangt.

Man führt endlich als Stütze für die vitale Theorie noch an, daß die Hefezelle nur dann eine wahre Gärung zu bewirken vermag, wenn die Zellen unverletzt sind (LÜDERSDORFF). Vf. findet, daß man sich von der Beweiskraft des LÜDERSDORFF'schen Versuchs unrichtige Vorstellungen macht; derselbe zerrieb bekanntlich die Hefe so lange, bis unter dem Mikroskop keine ganze Hefezelle mehr zu sehen war, eine Arbeit, die nicht zu den leichtesten gehört und bei der eine bedeutende Erhitzung und sonstige störende Einflüsse, wie Zersetzung, Oxydation unvermeidlich sind. Was soll aber ein derartiges Experiment für die an die Lebensthätigkeit der Hefezelle geknüpfte Gärwirkung und gegen ein chemisches Ferment beweisen, da wir doch wissen, daß sich beide gegen Temperaturerhöhungen gleich wenig widerstandsfähig erweisen? Zerstampft man die Hefe so gut als möglich, nur feucht oder nur mit sehr wenig Wasser oder Glycerin in einem Mörser, so wird man finden, daß, obwohl zahlreiche Zellen verletzt, in der Gärthätigkeit kein merklicher Unterschied zu konstatieren ist.

Vf. glaubt also dargethan zu haben, daß man kein Recht hat, zu behaupten, daß die sogenannte wahre Gärung von anderen fermentativen Prozessen verschieden und nicht der Wirkung eines chemischen Ferments zuzuschreiben wäre. Eine noch zu erörternde Frage ist aber die, ob das Gärferment außerhalb oder innerhalb der Hefezelle wirkt?

Es läßt sich nicht leugnen, daß die Annahme, das Gärferment werde von der Hefezelle an die sie umgebende Flüssigkeit abgegeben, mit manchen Schwierigkeiten verbunden ist. Es spricht dagegen sowohl das schon erwähnte MITSCHERLICH'sche Experiment als auch der vom Vf. öfters beobachtete Umstand, daß es genügt, eine in voller Gärung befindliche Flüssigkeit durch Watte oder Fließpapier zu filtrieren, um die Gärung sofort zum Stillstand zu bringen.

Vorausgesetzt, daß nicht auch hier rasche Zersetzung u. dgl. ins Spiel kommt, bleibt also nichts übrig, als anzunehmen, daß das Gärferment (Vf. gebraucht absichtlich diesen Ausdruck, um über die Art der von ihm gemeinten Fermentwirkung keinen Zweifel aufkommen zu lassen) in der Hefezelle enthalten ist und im Innern derselben wirkt.

Vf. hat es nicht für überflüssig gehalten, sich davon zu überzeugen, ob eine solche Annahme überhaupt physikalisch und chemisch möglich ist.

Man kann nämlich in heftiger Gärung befindliche Zuckerkösungen sehen, in welchen die Hefe sich durchaus nicht an der Oberfläche der Flüssigkeit, sondern im Gegenteil entweder in ihr gleichmäßig verteilt oder zum größten Teil geradezu am Boden des Gefäßes befindet. Demgemäß steigen auch die Kohlensäureblasen aus dem Innern und nicht nur von der Oberfläche der Flüssigkeit auf. Findet nun die Kohlensäurebildung im Innern der Zelle statt, so ist der Umstand, daß die Hefezellen nicht sämtlich an die Oberfläche steigen, nur dann erklärlich, wenn das in der Zeiteinheit gebildete Kohlensäurevolum nicht zu groß, und die rasche Diffusion derselben in die umgebende Flüssigkeit möglich ist. Die Verhältnisse sind hier nämlich anderer Art als etwa beim Tier; die Hefe ist in ihrem Innern von saurer Reaktion, und die Säuremenge wird noch gesteigert, wenn die gärende Flüssigkeit selbst sauer ist, von einem Gebundensein der Kohlensäure im Innern der Hefe kann also durchaus nicht die Rede sein. Von der sauren Reaktion der Hefe kann man sich, nebenbei bemerkt, sehr leicht überzeugen, wenn man sie bis zur vollkommen neutralen Reaktion mit kaltem Wasser wäscht und hierauf unter Wasser zerreibt.

Von den zahlreichen, wie leicht denkbar mit besonderen Schwierigkeiten verknüpften und daher von Genauigkeit weit entfernten Experimenten, die Vf. zu obgenanntem Zweck vorgenommen hat, seien kurz folgende erwähnt.

Vor allem trachtete Vf., so gut als möglich, das spezifische Gewicht seiner, zu den Versuchen verwendeten Branntweinpreßhefe zu bestimmen und fand, daß das einfachste Verfahren

hier noch das beste war. Eine gewogene Menge Hefe wurde bei 15° C. in einen graduirten Cylinder, welcher destilliertes Wasser enthielt, gethan und aus der Menge des verdrängten Wassers durch sofortiges Ablesen das Volum derselben bestimmt, welches übrigens auch nach längerem Stehen und Zerrühren der Hefe unverändert blieb. Erst nach etwa zehn Minuten war eine Kontraktion der Flüssigkeit zu bemerken. Vf. bestimmte das spezifische Gewicht der Hefe zu 1,0678.

Er brachte 10 g Hefe in eine 0,6 p. c. Weinsäure enthaltende Traubenzuckerlösung vom spez. Gewicht 1,041, in welcher sie natürlich untersank. Nach dem Durchschütteln wurde sie bei 21° C. zur Gärung hingestellt und die sich entwickelnde Kohlensäure von zehn zu zehn Minuten in titrierter Barytlauge aufgefangen, dann immer rasch filtriert und zurück titriert. Auf diese Weise erfuhr Vf. die Menge der in der Zeiteinheit bei 21° C. von der Hefe gebildeten Kohlensäure. Er fand als Maximum 2 ccm Kohlensäure (auf 0° und 760 mm Quecksilberdruck reduziert) für 10 g Hefe in einer Minute, in einer Sekunde also 0,033 ccm*. Da das Volum von 10 g Hefe nach obiger spez. Gewichtsbestimmung 9,3 ccm beträgt, so bildet die in einer Sekunde sich entwickelnde Kohlensäuremenge ein 282. des Hefevolums, d. h. 10 g Hefe muß in jeder Sekunde diese Kohlensäuremenge enthalten, wenn selbe nicht rascher zu diffundieren vermag. Es bleibt also zweierlei zu entscheiden, erstens, wie rasch kann die Diffusion zwischen Kohlensäure und Zuckerlösung von dem betreffenden spez. Gewicht angenommen werden? (wie sich Vf. überzeugt hat, nimmt Zuckerlösung mehr Kohlensäure auf als Wasser); zweitens, wie klein ist die Menge des Kohlensäuregases, von welcher die Hefezelle in dieser Zuckerlösung noch in die Höhe getrieben werden kann?

Beide Fragen sind schwierig, doch hat Vf. versucht, sie annäherungsweise zu beantworten.

Um einen Begriff über die Absorptionsgeschwindigkeit zu bekommen, wurden in einer Röhre gleiche Volume Zuckerlösung und Kohlensäuregas zehn Sekunden lang geschüttelt. 10 ccm Kohlensäure verloren in einer Sekunde 0,3 ccm, demnach verlor die in 10 g Hefe innerhalb einer Sekunde befindlichen 0,033 ccm Kohlensäure 0,0099, es blieben daher in der Hefe 0,0231 ccm, d. i. der 404. Teil des Hefevolums.

Die früher erwähnte zweite Frage hat Vf. auf folgende Weise zu beantworten gesucht: Eine Rindsblase wurde mit einer gemessenen Menge Wasser gefüllt und das spez. Gewicht derselben mittels einer REIMANN'schen sogenannten Kartoffelwage bestimmt. Durch ein mit einem Stöpsel versehenes, in der Blasenmündung eingebundenes Glasröhrchen wurde portionenweise so lange Luft eingelassen, bis die Blase in einem großen Kübel voll Wasser schwamm, und hierauf das in der Blase befindliche Gasvolum, durch Untertauchen und Auffangen in einer Meßröhre, bestimmt.

Das spez. Gewicht des Wassers im Kübel war nahezu 1; das der Blase 1,0117. Die Blase enthielt 9300 ccm Wasser, und es waren 13 ccm Luft erforderlich, um sie schwimmen zu machen, also der 715. Teil des Wasservolums.

Als Vf. nach dem letzten Versuch mit der gärenden Zuckerlösung, bei welchem er die Kohlensäuremenge bestimmt hatte, die Gärung unterbrach und das spez. Gewicht der nun attemuierten Flüssigkeit, in welcher gleichwohl die Hefe noch nicht oben war, nach dem Filtrieren bestimmte, fand er es zu 1,039; die Differenz zwischen dieser Zahl und der, welche Vf. als spez. Gewicht der Hefe gefunden hat, nämlich 1,0678, beträgt also 0,0288. Die Differenz zwischen dem spez. Gewicht des Wassers im Kübel und der Blase 0,0117. — Berechnet man nun nach folgender, umgekehrter Proportion und mit Zugrundelegung des beim Blasenversuch gefundenen Gasvolums die Gasmenge, welche die Hefe bedürfen würde, um unter den genannten Verhältnissen in die Höhe zu steigen, und welche jener größeren Differenz in den spez. Gewichten entsprechen würde**, so findet man merkwürdiger Weise fast genau dieselbe Zahl, welche Vf. früher für das Volumverhältnis zwischen Hefe und Kohlensäure in einer Sekunde ($\frac{1}{282}$) angegeben hat; obwohl beim Blasenversuch statt Kohlensäure Luft angewendet wurde und noch so viele Ungenauigkeiten mit untergelaufen sein mußten.

$$0,0117 : 28,8 = x : 715, x = 290,$$

d. h.: die in den beiden Versuchsreihen gefundenen, resp. berechneten Volumverhältnisse sind den Differenzen der spez. Gewichte proportional. Es scheint also wirklich, daß diejenige Grenze der Kohlensäurebildung, bei welcher die Hefe noch in den tieferen Schichten der gärenden Flüssigkeit bleiben kann, bei $\frac{1}{282}$ — $\frac{1}{290}$ des Hefevolums liegt. — Wird die Kohlensäureentwicklung eine raschere, so kann die Diffusion nicht mehr gleichen Schritt halten, die Hefe wird

* Bei DUCLAUX und anderen finden sich viel größere Zahlen, doch waren dieselben für den Vf., wegen Mangels an genügenden Detailangaben, unbrauchbar.

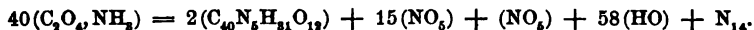
** Das nötige Gasvolum ist natürlich um so größer, je größer die Differenz der spezifischen Gewichte ist.

spez. leichter als die Flüssigkeit und steigt in die Höhe. Die Erscheinungen, welche wir bei der rasch verlaufenden Obergärung beobachten, dürften auf diese Ursache zurückzuführen sein.

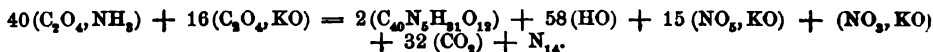
Wir sehen also, es spricht auch vom physikalisch-chemischen Gesichtspunkt nichts dagegen, daß der Fermentationsprozeß im Innern der Hefe stattfindet, und wir können nach alledem unseren Schlußsatz wie folgt formulieren: Wir sind bialang berechtigt, anzunehmen; daß das Vermögen der Hefe, Zucker in Alkohol und Kohlensäure zu zerlegen, auf der Gegenwart eines im Innern der Hefezelle wirkenden Ferments beruht. — In welcher Weise aber die Wirkung dieses oder eines anderen Ferments selbst gedacht werden soll, diese Frage wird wohl noch eine Zeit lang den Tummelplatz zahlreicher Hypothesen bilden. (Sép.-Abdr. aus dem Biolog. Centr.-Bl. 2. No. 24.)

Chemische Studien über die weiße schlesische Zuckerrübe, von H. LEPLAY.
Über die Aufnahme des im Boden enthaltenen doppeltkohlensauren Ammoniaks durch die Wurzelsfasern der Zuckerrübe und seine Umwandlung in stickstoffhaltige Substanzen, wie sie in den verschiedenen Teilen der im Wachstume befindlichen Rübenpflanze enthalten sind. Chemische Formeln und Gleichungen, welche diese organische Umbildung darstellen und erklären.

Aus den Thatsachen und Beobachtungen, welche in dieser Denkschrift niedergelegt sind, resultiert, daß die in den verschiedenen Teilen der Rübenpflanze verbreiteten stickstoffhaltigen Substanzen, wie das Albumin, die Salpetersäure, letztere als salpetersaures Kali, unmittelbar aus der organischen Umwandlung des im Boden enthaltenen, von den Wurzelsfasern aufgenommenen doppeltkohlensauren Ammoniaks hervorzugehen scheinen; die Bildung von Salpetersäure und selbst salpetriger Säure scheint die unvermeidliche Folge der Albuminbildung zu sein, wie dies die nachstehenden Formeln und Gleichungen darthun:



Da der Saft in der Rübe niemals sauer ist, da ferner die Salpetersäure in derselben nur in Verbindung mit Kali vorkommt und letzteres nur als Dicarbonat durch die Wurzelsfasern in die Rübe gelangt, so muß der chemische Prozeß, durch welchen Albumin und Salpetersäure, letztere verbunden mit Kali, entstehen, nach folgender Gleichung stattfinden:

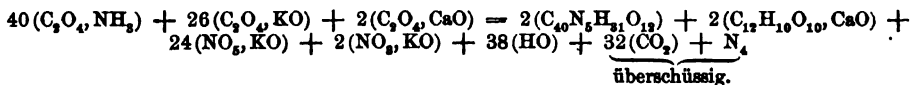


Die chemischen Kräfte, welche die Bildung der Pflanzensäuren und Zellen bewirken, sind außerordentlich verschieden von denen, welche bei der Bildung der organischen stickstoffhaltigen Substanzen im Spiele sind. Als die ersteren haben wir bereits angegeben: Reduktion der Kohlensäure, Verdichtung und Assimilierung des Kohlenstoffes, Assimilierung der Elemente des Wassers in denselben Verhältnissen wie im Wasser und Eliminierung des überschüssigen Sauerstoffes. Bei der Bildung der stickstoffhaltigen Substanzen spielen sich derartige Prozesse nicht ab; an Stelle der Abgabe findet vielmehr eine Assimilierung überschüssigen Sauerstoffes statt.

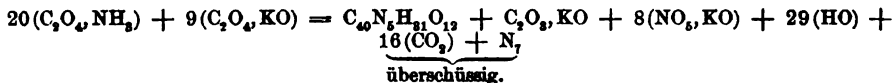
Die chemischen Wirkungen, welche das doppeltkohlensaure Kali und doppeltkohlensaure Ammoniak unter dem Einflusse der Vegetation aufeinander ausüben, haben einen komplementären Charakter. So liefert die Bildung der Pflanzensäuren und Zellen aus den Dicarbonaten des Kaliums und Calciums für die Bildung der stickstoffhaltigen Substanzen den Sauerstoff und das Kali, welche zur Umwandlung des doppeltkohlensauren Ammoniaks in Albumin und salpetersaures Kali erforderlich sind; während durch die Entstehung der stickstoffhaltigen Substanzen die zur Bildung der Zellen und Pflanzensäuren erforderlichen Elemente des Wassers in statu nascendi geliefert werden.

Die chemischen Reaktionen, welche sich in diesen verschiedenen Fällen vollziehen, können durch die folgenden Formeln und Gleichungen veranschaulicht werden:

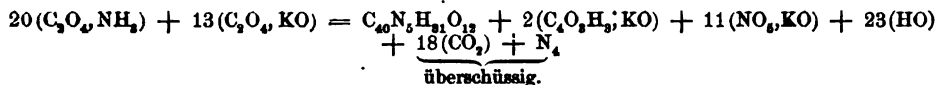
1. Bildung der Zellen des Albumins, des Stickstoffes und des salpetrigsauren Kalis:



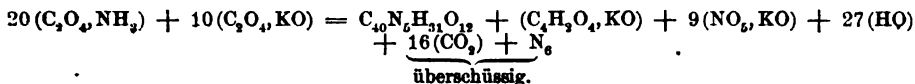
2. Bildung des oxalsauren Kalis, des Albumins und des salpetersauren Kalis:



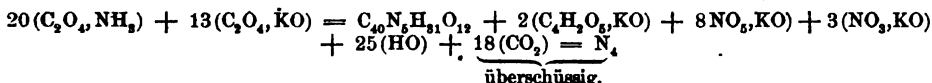
3. Bildung des essigsauren Kalis, des Albumins und des salpetersauren Kalis:



4. Bildung des äpfelsauren Kalis, des Albumins und des salpetersauren Kalis:



5. Bildung des weinsteinsauren Kalis, des Albumins, des salpetersauren und salpetrigsauren Kalis:



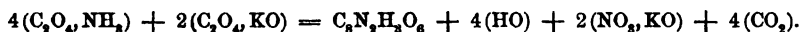
Bei den vorstehend veranschaulichten verschiedenen Reaktionen zwischen dem doppelkohlensauren Ammoniak und dem doppelkohlensauren Kali, welche die Bildung der verschiedenen, in der Zuckerrübe enthaltenen Pflanzensäuren bewirken, ist die Quantität des verbrauchten Ammoniumdicarbonates stets dieselbe. Die Menge des gebildeten Albumins wechselt ebenfalls nicht; die Menge des verbrauchten doppelkohlensauren Kalis allein variiert. Je nach dem verbrauchten Quantum bewirkt es die Bildung von Pflanzensäuren verschiedener Natur, verschiedener Mengen salpetersauren und salpetrigsauren Kalis, von Wasser und überschüssiger Kohlensäure und Stickstoff. So geben:

doppelkohlensaures Ammoniak		doppelkohlensaures Kali		
20 Äquivalente	+	9 Äquivalente	1 Äquivalent	oxalsaures Kali
20 „	+	13 „	2 „	essigsäures Kali
20 „	+	10 „	1 „	äpfelsaures Kali
20 „	+	13 „	2 „	weinsteinsaures Kali.

Alle Elemente, welche in die Zusammensetzung des im Boden enthaltenen und durch die Wurzelfasern aufgenommenen Ammonium-, Kalium- und Calciumdicarbonates eintreten, finden sich in der Rübenpflanze als Zellen, pflanzensaure Salze, Albumin, salpetersaures und salpetrigsaures Kali, Wasser, Kohlensäure und Stickstoff.

Die oben angegebenen Formeln und Gleichungen stellen also genau die unter dem Einflusse der Vegetation in der Rübenpflanze vor sich gehende Umwandlung der Bodenbestandteile in Zellen und organische Verbindungen, unter diesen den Zucker ausgenommen, dar.

Es kann vorkommen, daß ungünstige Umstände die vollständige Umwandlung der Bodenbestandteile in organische Verbindungen der eben erwähnten Art nicht zulassen; in solchen Fällen werden sekundäre organische Verbindungen, wie das Asparagin etc., entstehen. Diese Gebilde sind indessen nur Abweichungen von den Haupttypen und dürfen auch nur als Ausnahmen betrachtet werden, obgleich ihre Entstehung nach denselben Gesetzen und unter analogen Reaktionen vor sich geht. So kann die Entstehung des Asparagins durch folgende Gleichung veranschaulicht werden;



(La sucrerie indigène 20. 679; SCHRIBLER's neue Ztschr. f. Rüb.-Z.-Ind. 1883. 133—34; C.-Bl. 1882. 806 und 1883. 73.)

Verfahren zur Gewinnung der wertvollen Metalle aus allen Arten von Erzen durch Elektrolyse, von BLAS und MIEST. Die Vff. haben entdeckt, daß die geschwefelten Erze das Metall an der Anode in einer elektrischen Zersetzungszelle vertreten können und daß, wenn man eine solche Anode in die Lösung eines Salzes des betreffenden Erzes eintaucht und einen elektrischen Strom hindurchleitet, der Schwefel des Erzes an der Anode abgeschieden wird und zu Boden fällt, während an der Kathode das freie Metall sich absetzt. Die in Freiheit gesetzte Säure löst von der Anode neue Mengen des Metalles, so daß das Bad immer neutral bleibt und die Wirkung in der beschriebenen Weise fort dauert. Bei einfachen Sulfiden ohne Gangart ist der Prozeß leicht und vollständig. Enthält das Erz eine kieselige Gangart, so wird die Kieselsäure an der Anode mit dem Schwefel niedergeschlagen. Antimon und Arsen werden gleichfalls an der Anode niedergeschlagen, meist als unlösliche Oxyde, welche leicht voneinander getrennt werden können.

Für den Fall, daß die Erze ausnahmsweise viel Arsen enthalten, verbindet sich ein Teil desselben, während es sich an der Anode abscheidet, mit Schwefel. Diese geschwefelten Produkte sind dann leicht nach dem Ausziehen des freien Schwefels durch Schwefelkohlenstoff durch einen schwachen elektrischen Strom zu trennen.

Sind mehrere Metalle in den Erzen enthalten, so schlagen sich die edlen zuerst an der Kathode nieder, später die anderen, und diese Metalle müssen dann in einem anderen elektrischen Bade unter Anwendung von nur ganz schwachen elektrischen Strömen getrennt werden. Der Schwefel wird durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen und durch Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffes rein erhalten. Stark eisenhaltige Sulfide liefern bei der ersten Operation an der Anode einen Niederschlag von Schwefel und Eisenoxyd. Diese werden in einer zweiten Operation in einem Bade von verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei reiner Schwefel und basisch schwefelsaures Eisenoxyd, das in der Industrie großen Wert hat, erlangt wird.

Es ist möglich, bei Anwendung einer halben Pferdekraft in einer Stunde 1 kg aus geschwefelten Kupfererzen mittels des elektrischen Stromes in Freiheit zu setzen. In gleicher Weise wird noch die Anwendung der Elektrolyse zur Gewinnung der Metalle aus komplizierter zusammengesetzten Schwefelerzen beschrieben. (Chem. N. 46. 121.)

Neues Verfahren zur Fabrikation von Anilin, von M. ARNU. Das Verfahren, welches große Ersparnisse bei der Anilinfabrikation bewirken soll, kann in zwei Modifikationen angewandt werden.

1. 1 Tl. Schwefelkohlenstoff und 2 Tle. Ammoniak werden in einen mit Rührwerk versehenen Apparat aus Gußeisen, Schmiedeeisen oder Holz gebracht, welcher Nitrobenzol oder Dinitrobenzol enthält. Derselbe wird konstant auf 122° F. erhitzt. Die entweichenden Gase werden durch ein Rohr in einen zweiten Apparat geleitet, der gleichfalls Nitrobenzol oder Dinitrobenzol enthält. Nach einigen Stunden ist die Reaktion vollendet, die Flüssigkeit wird ablassen gelassen, das Anilin abgehoben und durch Rektifikation gereinigt. 2. Eine Mischung von 1 Tl. Schwefelkohlenstoff und 2 Tln. Ammoniak wird in einem 122° F. warmen Wasserbade erhitzt, die entweichenden Gase werden wie oben in Nitrobenzol, resp. Dinitrobenzol geleitet, bis dies vollkommen zu Anilin (resp. Phenylendiamin?) reduziert ist, worauf die weitere Behandlung wie vorher erfolgt. Nach dem Abheben des Anilins wird die zurückbleibende Flüssigkeit auf Ammoniumsulfocyanid verarbeitet, aus welchem die Sulfocyanide von Kalium, Barium oder Calcium erhalten werden können. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883. 353.)

Patente: A. J. T. WILD, Nunhead, Surrey. *Herstellung von Kopien von Zeichnungen.* Das Papier wird mittels Kaliumchromat und verdünnter Schwefelsäure empfindlich gemacht. Fixieren der Zeichnung in einem Verdampfungskasten, welcher Anilinöl enthält, Auswaschen mittels eines Schwammes mit verdünnter Alkalilösung. (E. P. 5013. 2. Dez. 1880.)

Inhalt: Arnold, Bestimmung der Harnsäure 280. — Arnau, Verfahren zur Fabrikation von Anilin 288. — Austen, P. T., und F. A. Wilber, Auffällung der Titansäure 281. — Bazaroff, A., Schwefeln der Weinberge 281. — Blas und Miest, Gewinnung der wertvollen Metalle aus allen Arten von Erzen durch Elektrolyse 287. — Brix, Copaivabalsam 275. — Buchner, G., Verhalten des Schwefelammoniums 279. — Fischer, F., Kanalgaas 274. — Grete, E. A., Bestimmung des Stickstoffes im Salpeter 278; Bestimmung der Phosphorsäure 278. — Griffiths, A. B., Zellinhalt einiger Pflanzen 278. — Guillard, Nachw. von schwefeliger Säure und Untersalpetersäure in Gasgemischen 278. — Hampe, W., Wasserfreie Oxalsäure als Titersubstanz für Normallösungen 276. — Harvey, J. W. Ch., Bestimmung der Chromsäure 280. — Henneberg, W., Verdauung stickstoffhaltiger Futterbestandteile 278. — Köchlin, H., Indophenol 282. — König, J., Stickstoffbestimmungen im Peruguano 278. — Lawes, J. B., J. H. Gilbert und R. Warington, Chemie der Elfenkreise 278. — Leplay, H., Schlesische Zuckerrübe 286. — Liebermann, L., Gärung und Fermente 282. — List, E., Ist Ameisensäure ein Bestandteil des Eums? 281. — Mayer, L., Nachweis von Wollschweifsfett im Unschlitt 280. — Müller, A., Molkenbrot 282. — Sidersky, D., Trennung von Strontian und Kalk 280. — Stoltzer, L., Krystalle im Cementstahl 281. — Traub, M. C., Kakaobutter 282. — Vulpius, G., Prüfung des bromsauren Kaliums 276. — Wild, A. J. T., Herstellung von Kopien von Zeichnungen 288. — Wolff, C. H., Dauer der spektralanalytischen Reaktion von Kohlenoxyd 279.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.



Ercheint wöchentlich, der
Jahrgang mit 6–8 Tafeln,
Nach- und Namen-Register,
nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs
ist 30 Mark. Durch alle
Buchhandlungen und Post-
anstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

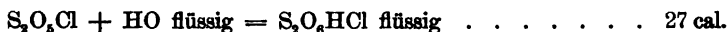
Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

J. Ogier, Über die *Chlorwasserstoffschwefelsäure* (*Sulfurylhydroxylchlorid*). Diese von WILLIAMSON entdeckte Verbindung, S_2O_5HCl , entsteht direkt durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Chlorwasserstoffgas; das Produkt enthält aber immer kleine Mengen von Pyrosulfurylchlorid. Bei der Auflösung in Wasser wird Wärme frei und zwar, wie der Vf. im Mittel aus mehreren Versuchen gefunden hat, $+40,3$ cal. Hieraus berechnet sich:



Bei der direkten Verbindung von S_2O_5 mit HCl im Kalorimeter wurde $+14,3$ cal gefunden. Die spezifische Wärme der Chlorwasserstoffschwefelsäure ist $0,282$ cal zwischen $+15^\circ$ und 80° . Die Verdampfungswärme für $116,5$ g ist $12,8$ cal. Die Bildungswärme des gasförmigen Produktes aus beiden gasförmigen Säuren beträgt also etwa $+13,4$ cal. Die Chlorwasserstoffschwefelsäure entsteht auch durch direkte Einwirkung von Wasser auf Pyrosulfurylchlorid:



Die Umwandlung erfolgt langsam, wenn man das Pyrosulfurylchlorid in einer feuchten Atmosphäre stehen läßt. Umgekehrt konnte Vf. die Chlorwasserstoffschwefelsäure durch den Einfluß eines wasserentziehenden Mittels in Pyrosulfurylchlorid verwandeln. Der Versuch gelang leicht unter Anwendung von Phosphorsäureanhydrid.

Die Dampfdichte der Chlorwasserstoffschwefelsäure wurde gleich $2,27$ gefunden. Der Vf. fand nach der Methode von MEYER bei 180 – 216° im Mittel von fünf Versuchen $2,42$. Die theoretische Dampfdichte, entsprechend vier Volumen, würde $4,03$ sein. Ob man sich dieser Zahl nähern würde, wenn man die Bestimmung bei Temperaturen, die dem Siedepunkte nahe liegen, ausführte, für welche der Vf. eine Wärmeentwicklung von $13,42$ cal nachgewiesen hat, läßt sich nicht sagen. WILLIAMSON nimmt an, daß seine Verbindung bei der Siedetemperatur zersetzt wird. (C. r. **96**. 646–48. [5.*] März.)

J. Ogier, Über das *Pyrosulfurylchlorid*. Einige in der vorstehenden Mitteilung gegebene Zahlen veranlassen den Vf., auf die letzte Bemerkung von KONOWALOFF (S. 115) zu antworten. Dieser nimmt an, daß der Vf. statt S_2O_5Cl die Verbindung S_2O_5HCl oder wenigstens ein Gemenge aus beiden angewendet habe. Der Vf. hat hierauf bereits erwidert, daß dies nicht der Fall sei. Beide Körper sind auf Grund der thermischen Daten durchaus verschieden. Die spezifische Wärme von S_2O_5Cl ist $0,258$ cal, die von S_2O_5HCl $0,282$ cal; die Verdampfungswärme von S_2O_5Cl ist (für 1 g) $61,2$; die von S_2O_5HCl $110,4$ cal. Endlich beträgt die Einwirkung von Wasser auf 1 g Substanz für den ersten Körper $0,61$, für den zweiten $0,94$ cal. Diese Zahlen sind verschieden genug, um zu zeigen, daß es nicht möglich ist, beide Körper miteinander zu verwechseln. Der Vf. hat, um keinen Zweifel übrig zu lassen, außerdem noch die Dampfdichte von neuem bestimmt und dieselbe im Anilindampfe gleich $3,53$ und $3,65$, und im Antimonchlorürdampfe (215°)

gleich 3,59 und 3,81 gefunden. Hiernach hält er es für ausgemacht, daß die Dampfdichte des Pyrosulphurylechlorides gleich 3,72 und nicht 7,4 ist. (C. r. 96. 648—49. [5.*] März.)

B. W. Atkinson, Über *Antimon- und Wismutverbindungen mit zwei Halogenen*. Durch Einwirkung von Antimonchlorid auf Bromkalium und von Antimonchlorid auf Chlorkalium erhielt der Vf. zwei Doppelsalze, welche nach der Theorie Verbindungen von der Zusammensetzung $\text{SbCl}_3 + 3\text{KBr}$, resp. $\text{SbBr}_3 + 3\text{KCl}$ sein müßten. Es zeigt sich aber, daß beide Salze vollkommen identisch sind und die Formel $\text{Sb}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{K}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ haben. Die Identität wurde durch Übereinstimmung in der Farbe, der Krystallform, der Zusammensetzung und des chemischen Verhaltens dargethan. Beim Erhitzen auf 100° wurde das citronengelbe Salz dunkler und zwischen 200 und 300° entwich weißer Antimonrauch und eine weiße, chlor- und bromhaltige Masse blieb zurück. Ein Wismutsalz von derselben Zusammensetzung konnte nicht erhalten werden, dagegen gewann der Vf. ein solches von der Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{Cl}_6\text{Br}_4\text{K}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ in Form gelber Krystalle. (Chem. N. 47. 175. 13. [5.] April, London, Chem. Soc.)

K. A. Wallroth, *Einwirkung von Phosphorsalz auf verschiedene Oxyde*. In seiner Arbeit über das Lötrohr bemerkt schon BERZELIUS, daß die Phosphorsalzperle, wenn sie mit verschiedenen Oxyden gesättigt ist, nach dem Erkalten opak wird. EMERSON (Proceed. of the Amer. acad. of scienc. and arts 6. 476) und G. ROSE (Journ. prakt. Chem. 101. 217 und 102. 397) haben beobachtet, daß sich mikroskopische Krystalle in den Perlen ausscheiden. SCHEFFER (Ann. 145. 53) hat ein Zinksalz analysiert, welches durch die Einwirkung von geschmolzenem Phosphorsalz auf Zinkoxyd entsteht, und WUNDER (Journ. prakt. Chem. [2.] 1. 452 und 2. 206) gründet eine Methode zur Erkennung verschiedener Oxyde darauf, daß er die Form der Krystalle bestimmt, welche in der Phosphorsalzperle entstehen. Er hat überdies die Zusammensetzung der Krystalle bestimmt, welche sich durch die Einwirkung von Zinnoxid und Titanoxid bilden (Journ. pr. Chem. [2.] 4. 339). A. KNOP (Ann. 157. 363 und 159. 36) hat ebenfalls die Salze analysiert, welche durch Einwirkung von Phosphorsalz auf Zinnoxid, Titansäure und Zirkonioxid entstehen, und endlich besitzen wir von JÖRGENSEN (Journ. prakt. Chem. [2.] 16. 342) eine Mitteilung über das Natriumseisenphosphat, das sich beim Schmelzen von Eisenoxid mit Phosphorsalz bildet.

Der Vf. hat diese Versuche in größerem Umfange fortgesetzt. Er löste zu diesem Zwecke verschiedene Oxyde bis zur Sättigung in auf Rotglut erhitztem Phosphorsalz in Platintiegel und erhielt die Masse nachher noch eine gewisse Zeit lang im Glühen. Nach der Abkühlung behandelte er die Schmelze mit Wasser oder verdünnter Salzsäure, sobald sie in letzterer unlöslich waren. Untersucht wurden die Oxyde folgender Metalle: Cadmium, Mangan, Zink, Calcium, Magnesium, Kobalt, Nickel, Beryll, Kupfer, Wismut, Chrom, Eisen, Aluminium, Cer, Lanthan, Yttrium, Erbium, Ytterbium, Didym, Thorium, Zinn, Titan und Zirkon. Hierbei ergab sich folgendes:

Die zweiatomigen Metalle (Cd, Mn, Zn, Ca, Mg, Co, Ni, Be und Cu) bilden Doppelpyrophosphate mit Na von der Formel $\text{R}''\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$, oder von derselben Zusammensetzung minus $\frac{1}{10}\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Das Kupfer allein giebt ein Orthophosphat, $\text{Cu}_3\text{Na}_8\text{P}_4\text{O}_{14}$, und das Beryllium das Orthophosphat BeNaPO_4 . Nach SCHEFFER bildet das Zink ein analoges Salz.

Die dreiatomigen Metalle (Bi, Cr, Fe, Al, Ce, La, Y, Er, Yb und Di) bilden im allgemeinen Pyrophosphate von der Formel $\text{R}'''\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Das Didym allein giebt ein normales Orthophosphat, RPO_4 , und das Wismut das normale Pyrophosphat $\text{Bi}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Die vieratomigen Metalle (Th, Sn, Ti und Zr) geben im allgemeinen Orthophosphate von der Formel $\text{R}_4\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{14}$; das Zinn giebt das Orthophosphat $\text{R}'''\text{Na}_2\text{P}_4\text{O}_{14}$. (Bull. Par. 39. 316—22.)

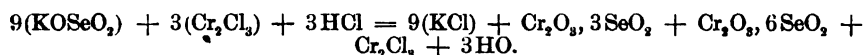
A. de Schulten, Über *Bariumkalium- und Bariumnatrium-Orthophosphat*. Zur Darstellung dieser Doppelsalze hat Vf. die Eigenschaft der alkalischen Silikate, in konzentrierter Lösung Bariumhydrat zu lösen, benutzt. Ein Gemenge von Kaliumsilikat und Barytwasser wird zum Sieden erhitzt und dann mit einer Lösung von Kaliumsilikat, welche eine gewisse Menge Kaliumphosphat enthält, versetzt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit erhält man gut ausgebildete kubische Krystalle, welche sich leicht in verdünnter Salzsäure lösen und eine geringe Menge (höchstens 1 p. c.) Kieselsäure hinterlassen. Betrachtet man diese als Verunreinigung, so ist die Formel des Salzes nach der Analyse $\text{KBaPO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$.

Auf ähnliche Weise wurde das Natriumdoppelsalz erhalten, indem man statt der Kaliumsalze die entsprechenden Natriumsalze nahm. Das Salz ist ebenfalls krystallinisch und bildet reguläre Tetraeder von der Formel $\text{NaBaPO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$. Die Bildung dieser krystallisierten Phosphate erklärt sich durch die langsame Einwirkung der alkalischen

Phosphate in der zähen Flüssigkeit auf die Doppelsilikate, welche sich durch Auflösen von Bariumhydrat in den Wasserglaslösungen bilden. (C. r. 96. 706—9. [12.*] März.)

B. Brauner, *Beiträge zur Chemie der Ceritmetalle*. Der Vf. macht zunächst Mitteilung über das Atomgewicht des Didyms. Die von den Chemikern hierfür angegebenen Zahlen schwanken zwischen 142 und 147,39. Der Vf. findet, daß sogen. reines Didym doch noch in verschiedenartige Bestandteile zerlegt werden kann. Durch einen umständlichen Reinigungsprozeß wurde ein Sulfat erhalten, welches sich bei der Fällung mit Ammoniak und mit Schwefelkalium als homogen erwies. Hierbei erwies sich das Atomgewicht als 145,4. Bei einer früheren Untersuchung erhielt der Vf. 146,58, während CLÈVE 147,2 angibt. Derartige Abweichungen scheinen anzudeuten, daß noch ein anderes Metall von höherem Atomgewichte darin enthalten ist. Es gelang auch, dasselbe zu isolieren, da sein Formiat schwer löslich ist, und durch das Absorptionsspektrum konnte es als Samarium erkannt werden. Der Vf. berechnet das Atomgewicht desselben auf 150. Die Wirkung der Gegenwart von Samarium auf das Absorptionsspektrum des Didyms wurde genau beobachtet. Zum Schlusse macht der Vf. Mitteilungen über Versuche, welche angestellt wurden, um nachzuweisen, ob das Cerit sowohl Erden aus der Yttriumgruppe, als auch solche aus der Ceriumgruppe enthält. Indem Vf. hierzu die Löslichkeit der Formiate der ersteren benutzte, konnte er eine Fraktion mit dem Atomgewichte 114,5 abschneiden, deren Funkspektrum die Gegenwart von Yttrium, Holmium, Thulium und Erbium erkennen liefs. (Chem. N. 47. 175. [13.] 5. April. London, Chem. Soc.)

Ch. Taquet, Über *Chromselenit*. Behandelt man Chromchlorid mit Kaliumselenit in der Siedehitze, so erhält man einen bläsigelben voluminösen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen eine grünlichgraue pulverige Masse von der Zusammensetzung $\text{Cr}_2\text{O}_3, 3\text{SeO}_2$ bildet; löslich in konzentrierter Salzsäure, unlöslich oder sehr wenig löslich in Wasser, etwas löslich darin bei überschüssiger SeO_2 . Die grüne Flüssigkeit, welche von diesem unlöslichen Salze getrennt wurde, war vollkommen klar. Am anderen Tage hatte sie sich getrübt und einen Niederschlag von ähnlichem Aussehen abgeschieden. Das gleiche fand statt, als man die hiervon getrennte Flüssigkeit wiederum mehrere Stunden stehen liefs. Das abgeschiedene Salz besafs immer die obige Formel. Der Vorgang innerhalb der Lösung, welche zur nachträglichen Bildung dieses Salzes führt, ist folgender. Das Chromchlorid, welches angewendet wurde, enthielt einen Überschufs von freier Chlorwasserstoffsäure. Es mußte sich also ausser dem neutralen unlöslichen Selenit ein saures lösliches Selenit bilden nach der Gleichung:

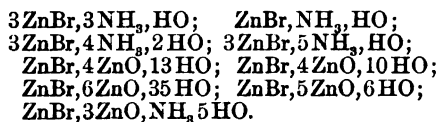


Dieses saure Selenit zersetzt sich mit dem Chromchlorid unter Bildung von neutralem Selenit nach der Gleichung:



Man könnte sich fragen, warum das saure Chromselenit bei Gegenwart von Chromchlorid nicht sofort neutrales Selenit giebt. Der Vf. meint, daß dieses sich in der That bilde, aber daß es beim Sieden mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt wird, wie es die erste Gleichung zeigt. (C. r. 96. 707—8. [12.*] März.)

G. André, Über die *ammoniakalischen Bromide und die Oxybromide des Zinks*. Der Vf. beschreibt folgende Salze:



(C. r. 96. 703—6. [12.*] März.)

A. Ditte, Über die *Bildung einiger krystallisierter Stannate*.

Kaliumstannat, $\text{SnO}_2, \text{CaO}, 5\text{HO}$; Strontiumstannat, $2\text{SnO}_2, 3\text{SrO}, 10\text{HO}$;
Bariumstannat, $\text{SnO}_2, 2\text{BaO}, 10\text{HO}$; Nickelstannat, $\text{SnO}_2, \text{NiO}, 5\text{HO}$;
Kobaltstannat, $\text{SnO}_2, \text{CoO}, 6\text{HO}$; Zinkstannat, $2\text{SnO}_2, 3\text{ZnO}, 10\text{HO}$;
Silberstannat, SnO_2, AgO ; Kupferstannat, $\text{SnO}_2, \text{CuO}, 4\text{HO}$;
Ammoniumkupferstannat, $\text{SnO}_2, \text{CuO}, \text{NH}_4\text{O}, 2\text{HO}$.

(C. r. 96. 701—3. [12.*] März.)

Fr. Stolba, Über das *krystallisierte Kieselfluormangan*. Diese Verbindung, welcher die chemische Formel $\text{MnFl}_2 \cdot \text{SiFl}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ zukommt, wird am besten durch Behandlung von kohlensaurem Mangan mit Kieselflußsäure dargestellt, kann aber auch aus schwefelsaurem Mangan mittels Kieselfluorbarium erhalten werden. In beiden Fällen müssen reine Materialien verwendet werden.

Geht man von der Kieselflußsäure aus, so trägt man in dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur etwas weniger als die berechnete Menge von kohlensaurem Mangan in kleinen Anteilen ein, wobei fleißig gerührt werden muß und verdampft die Lösung am besten in Platingefäßen im Wasserbade. Hierbei scheidet sich zu einer gewissen Zeit ein gelatinöser Niederschlag aus, von dem die Lösung durch Filtration geschieden wird. Als Filter verwendet man hierbei zweckmäßig extrahierte Leinwand oder Baumwollstoff, da dieselben sehr rasch filtrieren und eine wiederholte Verwendung zulassen. Die bis zum Salzhautchen verdampfte Lösung wird durch rasches Abkühlen und Umrühren daran gehindert, größere Krystalle abzusetzen. Der erhaltene Krystallanschuß wird von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt, in der genügenden Menge kalten Wassers gelöst, die filtrierte gesättigte Lösung verdampft, rasch abgekühlt etc. In derselben Weise wird die verdampfte Mutterlauge behandelt.

Läßt man größere Mengen der siedend heiß gesättigten Lösungen des reinen Salzes langsam abkühlen oder auch die kalt gesättigten Lösungen freiwillig verdunsten, so erhält man größere Krystalle, welche jedoch mitunter soviel Mutterlauge eingeschlossen enthalten, daß sie auch nach bestem äußerlichen Abtrocknen zerrieben, einen nassen Brei liefern können, welcher Umstand betreffs der Reindarstellung der Verbindung nicht zu übersehen ist.

Das Salz krystallisiert bei freiwilliger Verdunstung der kalt gesättigten Lösung in mitunter sehr großen rosenroten Krystallen, welche dem hexagonalen Krystallsysteme angehören. Es sind nämlich sechsseitige, von einem Rhomboeder geschlossene Säulen, wo jedoch die Spitzen fast immer sehr unvollkommen ausgebildet erscheinen. Dasselbe gilt auch bezüglich der aus heißer Lösung abgeschiedenen Krystalle. Zum behufe der Analyse müssen die Krystalle, da sie immer mehr oder weniger Mutterlauge einschließen, fein zerrieben und in bekannter Art durch Pressen zwischen Filtrierpapier getrocknet werden. Das erhaltene Salzpulver ist weiß, luftbeständig, und seine Zusammensetzung entspricht der eben angeführten Formel.

Die Dichte der reinen, fein zerriebenen Verbindung wurde in zwei Versuchen im Mittel zu 1,9038 ($17\frac{1}{2}^\circ\text{C.}$) befunden. Bei derselben Temperatur löst sich ein Teil des Salzes in 0,714 Teilen Wasser* zu einer Salzlösung auf, deren Dichte = 1,44825 gefunden wurde. In heißem Wasser ist das Salz viel leichter löslich, so daß eine heiße gesättigte Lösung beim Erkalten eine reichliche Krystallisation ausscheidet.

Wird das Salz in der genügenden Menge konzentrierter Salzsäure gelöst und die Lösung in Platingefäßen verdampft, so wird das Salz vollkommen zersetzt und liefert die berechnete Menge von Chlormangan; Vf. erhielt so bei wiederholten Versuchen durch Verdampfen im Wasserbade einen Rückstand, welcher 23,47 p. c. Chlor statt den berechneten 23,28 p. c. enthielt. Ebenso leicht wird die Verbindung durch konzentrierte Salpetersäure zerlegt, auch hier ergab die Lösung des Salzes in Salpetersäure beim Verdampfen einen Rückstand, welcher ganz frei war von Kieselfluormangan.

Wird das Salz bei langsam steigender Temperatur vorsichtig bei Luftzutritt erhitzt, so entweicht das Wasser und der Fluorkiesel, und der Rückstand besteht schließlich aus Manganoxyduloxyd, dessen Menge der Rechnung sehr nahe entspricht, da die darin enthaltene Menge von Mangan so gefunden wurde, wie es die Zusammensetzung des Salzes verlangt. Man muß sich jedoch hierbei hüten, die Temperatur allzu rasch zu steigern, da sonst der Rückstand schmilzt und alsdann der Oxydation hartnäckig widersteht. Wird das Salz anhaltend bei 100°C. getrocknet, so verliert es Wasser und Fluorkiesel und zwar zum größten Teile, allein ein Teil desselben haftet dem verbleibenden Fluormangan so hartnäckig an, daß es selbst bei 40 stündigem Trocknen nicht vollständig ausgetrieben wurde. Wird das Salz langsam steigend bis auf 200°C. erhitzt, so hinterläßt es 31,60 p. c. Fluormangan, welchem noch kleine Mengen Kieselfluormetall beigemengt sind. Versetzt man die Lösung des Salzes mit fein geriebenem neutralen Kalium- oder Natriumsalzen, so lange sich das hinzugefügte Salz auflösen will, so scheidet sich das entsprechende Alkalisilikofluorid aus und zwar vollständig, nachdem die Kieselfluorverbindungen des Kaliums und Natriums in den Lösungen der neutralen Alkalisalze fast ganz unlöslich sind. Dieses Verhalten bietet ein bequemes Mittel zur Analyse bezüglich der Bestimmung des

* Es enthielten nämlich nach wiederholten Bestimmungen 100 Teile der gesättigten Lösung 58,33 Teile Salz.

Fluorkiesels dar. In Weingeist ist das Salz um so weniger löslich, je größer der Alkoholgehalt desselben ist. (Sep.-Abdr. aus den Sitzungsber. der königl. böhm. Ges. der Wissensch.)

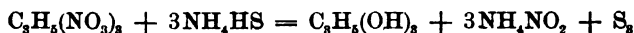
4. Organische Chemie.

Guido Goldschmiedt, Über die *Zersetzungsprodukte der Salicylsäureanhydride bei der Destillation*. Hierbei soll ein Körper, C_8H_6O , auftreten welchen MARKER (Ann. 124. 249) näher untersucht hat. Er fand den Schmelzpunkt desselben gleich 103° und stellte ein Brom-, ein Nitro- und ein Amidoderivat daraus dar. Der Vf. hat eine Wiederholung dieser Versuche unternommen, wobei es ihm indes nicht gelungen ist, einen Körper von jener Zusammensetzung, noch einen solchen von dem angegebenen Schmelzpunkte zu erhalten; dagegen wurde bei der Destillation der Trisalicyclosalicylsäure (durch Erhitzen von Salicylsäure mit Acetylchlorid auf 240° dargestellt) ein Körper von der Zusammensetzung $C_{11}H_8O$ erhalten, welcher von RICHTER durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf basisches salicylsaures Natron, und schon früher von MERZ und WEITH auf anderem Wege erhalten wurde und als Carbonyldiphenyloxyd bezeichnet worden ist. (Monatsh. f. Chem. 4. 121—26.)

C. L. Bloxam, Über die *Zurückbildung von Glycerin aus Nitroglycerin*. 1. Nitroglycerin wurde mit Methylalkohol geschüttelt, worin es sich reichlich löst, und die Lösung dann mit einer alkoholischen Lösung von KHS versetzt; letzteres war durch Auflösen von KHO in Methylalkohol und Sättigung mit H_2S dargestellt. Es trat eine bedeutende Temperaturerhöhung ein; die Flüssigkeit wurde rot, eine große Menge von Schwefel schied sich ab und das Nitroglycerin wurde vollständig zersetzt.

2. Nitroglycerin wurde mit starker Kalilauge geschüttelt. Hierbei beobachtete man dieselbe Umänderung, wie bei Nr. 1, aber die Temperaturerhöhung war nicht so hoch und die Flüssigkeit wurde trübe, sobald die Zersetzung vollendet war.

3. Gewöhnliches gelbes Schwefelammonium bringt dieselbe Wirkung hervor, wie Schwefelkalium. In diesem Falle wurde die Mischung im Wasserbade zur Trockne eingedampft, der weiche Schwefel mit Alkohol extrahiert, worin sich das Glycerin löst und der Alkohol schließlich verdampft. Ein anderer Teil der Mischung des Nitroglycerins mit Schwefelammonium wurde mit überschüssigem Bleicarbonat und etwas Bleiacetat behandelt und filtriert, worauf in der Lösung Ammoniumnitrit nachgewiesen werden konnte. Diese Reaktion kann durch die Gleichung:



ausgedrückt werden, welche analog derjenigen ist, die die Einwirkung von Kaliumhydro-sulfid auf Schiefelsbaumwolle ausdrückt.

4. Schwefelblumen wurden mit Kalkmilch gekocht, bis eine hellrote Lösung entstand. Diese wurde filtriert und etwas Nitroglycerin hinzugesetzt. Die Reaktion ging etwas langsamer von statten, als in dem anderen Falle, und es war ein wiederholtes Schütteln nötig, weil das Nitroglycerin von dem Schwefel eingehüllt wurde. (Chem. N. 47. 169. 13. April. London.)

Julian Freydl, *Notiz über die trockne Destillation von Weinsäure und Citronensäure mit überschüssigem Kalk*. Hierbei erhielt man nicht, wie erwähnt wurde, Äthylalkohol, resp. Isopropylalkohol, sondern aus Weinsäure: Wasserstoff, Aceton und Benzol. Letzteres ist vielleicht dadurch entstanden, daß in irgend einem Stadium der Zersetzung Acetylen auftritt, welches sich dann in der höheren Temperatur zu Benzol polymerisiert. Unter den Zersetzungsprodukten der Citronensäure wurde ebenfalls Aceton gefunden. (Monatsh. f. Chem. 4. 149—52.)

Ad. Lieben und S. Zeisel, Über *Kondensationsprodukte der Aldehyde und ihre Derivate. II. Abhandlung. Methyläthylakrolein und seine Derivate. Propionaldehyd* mit Lösung von essigsaurem Natron erhitzt, liefert ein Kondensationsprodukt $C_8H_{10}O$. Dasselbe verhält sich wie ein ungesättigter Aldehyd, oxydiert sich an der Luft, liefert eine krystallinische Disulfidverbindung, die durch Soda nicht zerlegt wird, verbindet sich additionell mit HCl und Br $_2$, und die Bromverbindung liefert selbst wieder mit Disulfid Krystalle $C_8H_{10}OBr_2 \cdot SO_2 \cdot HNa + 3H_2O$.

Bei der Reduktion giebt das Kondensationsprodukt $C_8H_{10}O$: Capronaldehyd, Hexylalkohol und einen ungesättigten Alkohol, $C_8H_{12}O$. Der Capronaldehyd und der Hexylalkohol liefern bei der Oxydation eine Capronsäure, von der auch der Äther und das Calciumsalz dargestellt wurden, und die man als identisch mit Methylpropylessigsäure betrachten darf. Neben Capronsäure wurden noch Methylpropylketon und Hexylcapronat

als Oxydationsprodukte des Hexylalkohols erhalten. Aus dem Alkohol wurden ferner noch Hexylbromür und -acetat dargestellt.

Der ungesättigte Alkohol, $C_6H_{10}O$, giebt mit Br_2 eine wenig stabile Verbindung, die selbst beim Erhitzen im Vakuum schon zerlegt wird; beim Kochen mit Wasser liefert sie als wichtigste Zerlegungsprodukte Hexenylglycerin und andererseits den ungesättigten Aldehyd, $C_6H_{10}O$. Das Glycerin, $C_6H_{11}(OH)_3$, und sein Triacetin wurden rein dargestellt.

Bei der Oxydation, mag dieselbe mit freiem Sauerstoff, Chromsäuremischung oder feuchtem Silberoxyd durchgeführt werden, giebt das Kondensationsprodukt, $C_6H_{10}O$, stets dieselben Produkte: nämlich: Propionsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Kohlensäure, ein wenig lösliche, krystallinische doch leicht schmelzbare ungesättigte Säure, $C_6H_{10}O_2$, eine lösliche krystallinische fixe Dioxycaprinsäure, $C_6H_{12}O_4$, die von nicht-krystallisierenden fixen Säuren begleitet ist, endlich Methylpropylketon. Die Mannigfaltigkeit dieser Oxydationsprodukte erklärt sich aus der Natur des Körpers $C_6H_{10}O$, der zugleich an der Aldehydkette und an der Stelle der doppelten Bindung vom Sauerstoff angegriffen wird, und ist andererseits geeignet, gerade über dessen Konstitution vollständigen Aufschluss zu geben. Von den verschiedenen Möglichkeiten, wie die Kondensation zwischen zwei Molekülen Propionaldehyd sich vollziehen kann, um zur Bildung des Körpers $C_6H_{10}O$ zu führen, entspricht nur diejenige der Wirklichkeit, bei der das O des einen Aldehydmoleküls mit H_2 aus der CH_2 -Gruppe des anderen Moleküls als H_2O austritt, so daß durch Vereinigung der Reste ein Körper $C_6H_{10}O$ entsteht, der als Propyldenpropionaldehyd oder (was dasselbe ist) als α -Methyl- β -Äthylakrolein betrachtet werden muß. Mit der Feststellung der Konstitution dieses Körpers ist aber zugleich die Konstitution sämtlicher neuer Verbindungen, die in der Abhandlung beschrieben sind, gegeben, und zwar in solcher Weise, daß nirgends ein Widerspruch sich ergibt. Insbesondere herrscht auch in den Fällen volle Übereinstimmung, wo sich die Konstitution der einen oder anderen neuen Verbindung, z. B. des Hexylalkohols oder der Methyläthylakrylsäure, durch aufgefunden Beziehungen zu bereits bekannten Körpern, z. B. zur Methylpropylessigsäure in anderer, von der Konstitution des Methyläthylakroleins unabhängiger Weise feststellen läßt.

Von der durch Oxydation erhaltenen krystallinischen Dioxycaprinsäure, die meist nur amorphe Salze liefert, ist es den Vf. gelungen, ein krystallinisches Calciumsalz darzustellen.

Die ungesättigte Säure $C_6H_{10}O_2$, d. i. *Methyläthylakrylsäure*, ist eine krystallinische, destillierbare Substanz ähnlich der Tiglinsäure, von deren Salzen das Calciumsalz, $Ca(C_6H_9O_2)_2 + 4H_2O$, und das Silbersalz, $AgC_6H_9O_2$, analysiert worden und die Reaktionen angegeben sind. Bei der Reduktion mittels HBr und Zink oder mittels HJ liefert sie dieselbe Caprinsäure, die durch Oxydation des obigen Hexylalkohols und Capronaldehyds auch erhalten wird, d. i. Methylpropylessigsäure.

Mit Brom verbindet sich die Methyläthylakrylsäure zu einem in großen schönen Krystallen auftretenden Bromür, $C_6H_{10}O_2Br_2$, das durch naszierenden Wasserstoff wieder zu Methyläthylakrylsäure reduziert, — durch Einwirkung von überschüssigem Wasser bei 100° in der Weise zersetzt wird, daß Bromwasserstoff, gebromtes Amylen, Methyläthylakrylsäure, *Methylpropylketon*, *Dioxycaprinsäure* und Kohlensäure daraus hervorgehen. Die hier auftretende Dioxycaprinsäure, eine lösliche krystallinische fixe Säure, die ein krystallinisches Calciumsalz, sonst meist amorphe Salze liefert, scheint mit der durch Oxydation von Methyläthylakrolein erhaltenen Dioxycaprinsäure identisch zu sein. (Monatsh. f. Chem. 4. 10—87. Wien.)

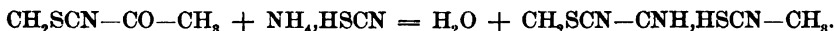
Fr. Landolph, Über die Zersetzungsprodukte des α -Fluorboracetons durch Wasser. In einer früheren Arbeit (1878) hat der Vf. gezeigt, daß das Borfluorid sich zu gleichen Äquivalenten mit den Aldehyden, Acetonen und Carbonylen verbindet. Im folgenden Jahre hat er einige dieser Derivate beschrieben. Von diesen ist das α -Fluorboraceton flüssig, siedet bei 120° und krystallisiert noch nicht bei -15° . In Berührung mit Wasser zersetzt es sich augenblicklich unter Abscheidung von Borsäure und Bildung von gasförmigen und flüssigen Produkten, welche leicht löslich in Wasser sind und einen angenehmen, an gewisse Fruchtläther erinnernden Geruch besitzen. Folgende Produkte wurden isoliert.

Fluorwasserstoffaceton, $C_2H_5O.HFl$. Siedep. 55° , von sehr angenehmem ätherischem Geruch, in viel Wasser löslich, brennt mit bläulicher, schwach leuchtender Flamme.

Zweifach-Fluorwasserstoffaceton, $C_2H_5O_2.2HFl$; bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, von stark ätherischem Geruch, in Wasser löslich, mit schwach bläulicher Flamme verbrennbar; wird in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz flüssig und siedet bei -12 bis -15° . In dieser Verbindung, welche der Vf. nicht für ein bloßes Additionsprodukt nimmt, muß man, wie er meint, den Kohlenstoff als sechsatomig annehmen, was nach seiner Ansicht nichts Unwahrscheinliches hat. Im Gegenteil hat er sich über-

zeugt, daß man mittels der Fluorborverbindungen künftig zu sogenannten übersättigten Verbindungen gelangen wird. (C. r. 96. 580–81. [26.*] Febr.)

J. Tscherniac und R. Hellon, Über das *Sulfocyanacetone*. Diese Verbindung läßt sich nicht mittels Rhodanammonium darstellen (S. 214). Mit anderen Sulfocyanaten erhielt man ebenfalls negative Resultate mit Ausnahme des Sulfocyanbariums. Dieses Salz wird seit einiger Zeit im großen dargestellt und findet beim Alizarindruck Verwendung. Es scheint in Zukunft eines der vorzüglichsten Mittel zur Umwandlung der organischen Chloride in Sulfocyanate zu werden, weil es sich sehr leicht in Alkohol löst. Um das Sulfocyanacetone darzustellen, löst man 175 g krystallisiertes Bariumsulfocyanat in 525 g Alkohol und setzt 100 g Monochloracetone hinzu. Das Gemenge trübt sich bald unter Abscheidung von Chlorbarium. Nach einigen Tagen filtriert man an der Filterpumpe, wäscht mit Alkohol und verdampft die alkoholische Lösung im Wasserbade; man erhält so das rohe Sulfocyanat als sirupartigen Rückstand. Diesen extrahiert man mit seinem zehnfachen Gewicht siedendem Wasser und überläßt die wässrige Lösung 24 Stunden lang sich selbst. Nach Ablauf dieser Zeit scheidet sich eine dicke Schicht teeriger Substanzen ab, wovon man die klare Lösung sorgfältig dekantiert; diese wird filtriert und im Wasserbade eingedampft; in dem Maße, wie die Konzentration fortschreitet, bilden sich ölige Tröpfchen an der Oberfläche, welche zu Boden sinken und sich unten zu einer Schicht vereinigen. Man hört mit dem Abdampfen auf, sobald das Volum des Öles der noch vorhandenen wässrigen Flüssigkeit gleich ist. Jenes wird getrennt, mit einer kleinen Menge destilliertem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Rückstand ist nahezu reines Sulfocyanacetone, $\text{CH}_2\text{SCN}-\text{CO}-\text{CH}_3$; geruchloses, schwach gefärbtes Öl, an der Luft dunkelrot werdend. Spez. Gew. 1,209 bei 0° und 1,195 bei 20°; wenig löslich in Alkohol, Äther etc.; nicht unzersetzt destillierbar; löst sich unter Wärmeentwicklung, wenn man es mit einer konzentrierten Lösung von Alkalidissulfid schüttelt, und kann aus dieser Lösung durch gewöhnliche Reagenzien abgeschieden werden, doch niemals vollkommen rein. Die charakteristischste Reaktion des Sulfocyanacetons, welche zugleich die früher (a. a. O.) angegebene Konstitution des Sulfocyanpropimins bestätigt, ist die, welche es mit Ammoniumsulfocyanat giebt; erwärmt man im Wasserbade ein Gemenge beider Substanzen zu gleichen Äquivalenten einige Stunden, so bildet sich eine große Menge der Sulfocyanverbindung des Sulfocyanpropimins:

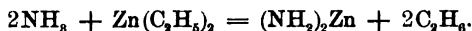


Das auf diese Weise erhaltene Salz ist vollkommen identisch mit dem, welches bei der Einwirkung von Sulfocyanammonium auf Monochloracetone entsteht. (C. r. 96. 587–589. [26.*] Febr.)

H. Gal, Untersuchungen über die Einwirkung von Zinkäthyl auf die Amine und Phosphine. FRANKLAND erhielt durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Anilin die Verbindung $\text{N}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$, welche von einem doppelten Molekül Anilin abstammt, indem Zink an die Stelle von 2 Atomen Wasserstoff getreten ist und welches man, wenn man statt Anilin das Symbol An setzt $2\text{An}-\text{H}_2 + \text{Zn} = \text{Zinkanilin}$ schreiben kann (Philos. Mag. 15. 1857). Später leiteten DRECHSEL und FINKELSTEIN (Ber. Chem. Ges. 4. 1871) Phosphorwasserstoff in eine ätherische Lösung von Zinkäthyl und beobachteten die Bildung eines weißen Pulvers, welches in Berührung mit Wasser wieder Phosphorwasserstoff entwickelte und Zinkoxyd gab; der Körper hat die Formel $(\text{PH}_2)_2\text{Zn}$.

Der Vf. hat diese beiden Versuche wiederholt und bestätigt gefunden und außerdem noch folgende Beobachtung gemacht.

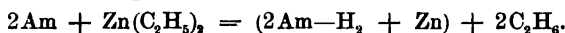
1. Trocknes Ammoniakgas wirkt auf Zinkäthyl nach der Gleichung:



2. Äthylamin, $(\text{NH}_2, \text{C}_2\text{H}_5)$, giebt unter denselben Bedingungen die Verbindung $(\text{NH}, \text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$.

3. Mit Toluidin erhält man ein analoges Metallderivat, $(\text{NH}, \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Zn}$.

Man ist berechtigt, aus diesen Versuchen zu schließen, daß, wenn Zinkäthyl auf ein Ammoniakderivat einwirkt, in welchem nicht aller Wasserstoff vertreten ist, ein Metallderivat entsteht und zugleich Äthylwasserstoff entwickelt wird, gemäß der folgenden Formel, in welcher Am eine primäre oder sekundäre Ammoniakbase bedeutet:



Mit Phosphorbasen erhält man in gleicher Weise:



Diese Reaktionen sind im allgemeinen sehr energisch, und es ist gut, sie durch Einwirkung einer ätherischen Zinklösung zu mäßigen.

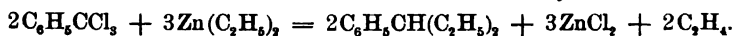
Zinkäthyl wurde ferner mit tertiären Ammoniakbasen in Berührung gebracht; hierbei entwickelte sich kein Gas, selbst wenn man kein Lösungsmittel anwendete. Die Basen, mit denen dies versucht wurde, sind: Triäthylamin, Dimethylanilin und Methyl-diphenylamin. In derselben Weise wirkt Triäthylphosphin auf Zinkäthyl.

Man muß aus diesen Beobachtungen schliessen, daß das Zinkäthyl ohne Einwirkung auf tertiäre Amine und Phosphine ist, wenigstens unter den vom Vf. angewendeten Versuchsbedingungen.

Hieraus ergibt sich eine neue Methode, um rasch und leicht die Klasse zu unterscheiden, welcher ein Amin angehört: man braucht dasselbe nur in einer Probierröhre mit einer ätherischen Zinklösung zu übergießen; tertiäre Amine werden hierbei nicht aufeinander einwirken, während bei allen übrigen die regelmäßige und reichliche Entwicklung eines brennbaren Gases, welches nichts anderes als Athan ist, erfolgt. Umgekehrt kann man schliessen, daß jedes Amin oder Phosphin, welches mit Zinkäthyl unter Entwicklung von Athan ein Substitutionsprodukt liefert, noch freien Wasserstoff enthalten muß.

Was die natürlichen Alkaloide betrifft, so geben Nicotin und Chinolin keine Reaktion mit Zinkäthyl; sie scheinen also keinen durch Zink vertretbaren Wasserstoff zu enthalten. Die Mehrzahl der sauerstoffhaltigen Alkaloide aber werden durch Zinkäthyl angegriffen, und die hierdurch resultierenden Metallderivate lassen sich mit großer Leichtigkeit darstellen. Es sind Substanzen, welche sich an der Luft langsam ändern, durch Wasser aber rasch in Zinkoxyd und das ursprüngliche Alkaloid zerlegt werden. Sie verbinden sich mit Schwefelsäure zu gut krystallisierten Salzen. Die neuen organischen Metallverbindungen können vielleicht dazu dienen, einige Aufschlüsse über die Konstitution der natürlichen Alkaloide zu geben. (C. r. 96. 578—80. [26.*] Febr.)

F. W. Dafert, Über eine neue Bildungsweise des Amylbenzols. Da bekanntlich bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzylidenchlorid, $C_6H_5CHCl_2$, Amylbenzol, $C_6H_5CH(C_2H_5)_2$, entsteht (LIPPMANN und LUGININ 1867), so war es naheliegend, die Einwirkung des ersteren auf Benzotrichlorid, $C_6H_5CCl_3$, zu untersuchen und dadurch eventuell Heptylbenzol zu erhalten. Es bildete sich aber hierbei ebenfalls Amylbenzol:

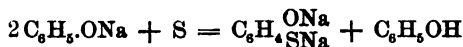


(Monatsh. f. Chem. 4. 153—55. Wien.)

Ludwig Haitinger, Über die Einwirkung von Schwefel auf Phenolnatrium. Erhitzt man Phenolnatrium in einem Strome von Kohlensäure, so tritt, wie H. KOLBE gezeigt hat, unter Regenerierung der Hälfte des angewandten Phenols, die Bildung von Dinatriumsalicylat ein, d. h. es findet eine Einschiebung der Elemente des Kohlendioxyds in das Molekül des Phenols statt.

In der Absicht, dieselbe Methode zur Einführung anderer Atomgruppen oder Atome in das Phenolmolekül zu benutzen, hat Vf. auf trockenes Phenolnatrium sowohl schwefelige Säure und Schwefelkohlenstoff, als auch Sauerstoff oder Luft unter mannigfach variierten Verhältnissen einwirken lassen, ohne jedoch bemerkenswerte Resultate zu erhalten. Bei Anwendung der letztgenannten Agenzien findet allerdings eine Reaktion statt, es destilliert reichlich Phenol (bis zu $\frac{3}{4}$ des dem Phenolnatrium entsprechenden), doch konnte aus dem Produkte keine wohl charakterisierte Substanz abgeschieden werden. Wie es scheint, vollziehen sich gleichzeitig Oxydations- und Kondensationsprozesse.

Viel günstigere Resultate konnten bei der Einwirkung von Schwefel auf Phenolnatrium erhalten werden. Obwohl es auch hierbei nicht gelang, das gemäß der Gleichung:



zu erwartende Oxyphenylmercaptan unmittelbar zu fassen, so war es doch möglich, ein aus diesem entstehendes Oxydationsprodukt von der Zusammensetzung $(C_6H_5.OH)_2S_2$, das Vf. mit dem Namen *Dioxyphenyldisulfid* bezeichnet, in Form seines primären Natriumsalzes rein darzustellen.

Durch Reduktion dieser Verbindung gelangt man leicht und schnell zum *Oxyphenylmercaptan* zurück. Es hat sich gezeigt, daß die Analogie der Einwirkung von Schwefel auf Phenolnatrium mit der von Kohlensäure auf Phenolnatrium so weit geht, daß hier wie dort zunächst Orthoderivate des Benzols entstehen.

Um das Dioxyphenyldisulfid darzustellen, wird trocknes Phenolnatrium mit Schwefel im Verhältnis von zwei Molekülen des ersteren und einem Atom des letzteren in fein gepulvertem Zustande gemengt und in einer Retorte (in einem Sandbade) durch etwa eine Stunde auf 180—200° erhitzt. Dabei verflüssigt sich die Masse, während gleichzeitig eine geringe Menge Phenol abdestilliert. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit mäßig verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das abgeschiedene schwarze Öl mit Wasserdampf destilliert. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis das Destillat mit Blei-

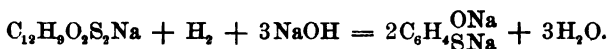
salzen keine gelbe Fällung mehr giebt. Es bleibt dann eine bedeutende Menge eines schwarzen zähen Harzes zurück, dessen Untersuchung bis jetzt kein klares Resultat ergeben hat; nur sei erwähnt, daß es geringe Mengen Sulfobenzid (Schmelzpunkt 129°) zu enthalten scheint.

Die ersten Partien des mit Wasserdampf erhaltenen Destillates enthalten ein schweres Öl, welches im wesentlichen aus Phenol besteht. Das mit übergegangene Wasser trübt sich an der Luft sehr bald infolge partieller Oxydation des darin gelösten Oxyphenylmercaptans. Dieses letztere wurde zwar nie in Substanz abgeschieden, doch ist seine Gegenwart durch seine weiter unten zu beschreibenden, sehr charakteristischen Reaktionen sicher erwiesen worden.

Behufs weiterer Verarbeitung wurde das gesamte, stark sauer reagierende Destillat mit Natriumcarbonat neutralisiert und zur Sirupdicke eingedampft. Hierbei findet einerseits Verflüchtigung des Phenols, andererseits eine Oxydation des Mercaptans durch den Sauerstoff der Luft statt und es scheidet sich entweder sofort oder bei längerem Stehen in flachen Schalen ein schwefelgelber, krystallinischer Niederschlag ab. Dieser wird abgeseugt, mit kaltem Wasser (worin er fast ganz unlöslich) gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die sich abscheidenden harten Krystallkrusten sind das primäre Natriumsalz des Dioxyphenyldisulfids, $C_6H_4O_2S_2Na + 6aq$.

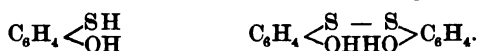
Aus diesem wurde dann das entsprechende Kaliumsalz, welches mit 5 aq krystallisiert, der Dimethyläther $C_6H_4S_2(OCH_3)_2$ und das freie Dioxyphenyldisulfid dargestellt.

Das primäre Natriumsalz dient gleichfalls zur Darstellung des Oxyphenylmercaptans, indem man es durch Natriumamalgam reduziert:



Das bei dieser Reaktion entstehende Natriumsalz wird durch Schwefelsäure zersetzt und das dabei sich ausscheidende Öl gewaschen, getrocknet und rektifiziert. Man erhält das Oxyphenylmercaptan dann in Form einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit von äußerst intensivem Geruche, welche bei 216—217° unzersetzt destilliert und den Charakter einer ziemlich starken Säure besitzt, welche mit Metallsalzen zahlreiche und charakteristische Reaktionen giebt. Mit Bleisalzen erhält man eine voluminöse gelbe Fällung von C_6H_4SOPb . Letzteres giebt bei der trocknen Destillation Phenol und etwas Diphenylenoxyd. Mit allen Oxydationsmitteln, wie Permanganat, Chromsäure etc. tritt eine Trübung von Dioxyphenyldisulfid ein. Dieselbe Erscheinung macht sich auch beim Stehen an der Luft bemerklich.

Aus dem Verhalten dieser Verbindungen ergibt sich, daß Oxyphenylmercaptan und Dioxyphenyldisulfid in denselben Verhältnisse zueinander stehen, wie Thiophenol und Diphenyldisulfid. Berücksichtigt man die Art ihrer Entstehung und ihren phenolartigen Charakter, so läßt sich ihre Konstitution wohl nur in der folgenden Weise schematisieren:



Ein strikter Beweis für diese Ansicht konnte durch eine durchgreifende Oxydation des Oxyphenylmercaptans zu Phenolsulfonsäure erbracht werden, und noch glatter ging die Reaktion durch Oxydation des Methyläthers des Dioxyphenyldisulfides mittels Chromsäure in Eisessig, wobei eine Sulfonsäure entsteht, welche mit der *Anisolsulfonsäure* identisch ist. Dies wurde durch Darstellung und Analyse des Kaliumsalzes, $C_6H_4(OCH_3)SO_3K + H_2O$, nachgewiesen. Es war also wirklich Anisolsulfonsäure gebildet worden und zwar nach dem übereinstimmenden Krystallwassergehalte des Kaliumsalzes, wahrscheinlich Orthosulfoanisole. Leider sind die isomeren Sulfoanisole nicht sehr eingehend untersucht und überdies, wie KÉKULÉ hervorhebt, einander sehr ähnlich. Eine Überführung der vorliegenden Methylphenolsulfonsäure in die freie Phenolsulfonsäure war unthunlich, weil hierbei eine Umlagerung (Ortho in Para) zu befürchten war.

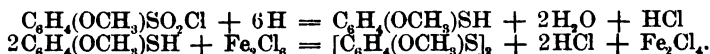
Es wurde deshalb das Kalisalz mit Ätzkali geschmolzen, um aus der Stellung des zu erhaltenden Dioxybenzols auf die Stellung des Sulfoanisols und somit auch auf diejenige des Oxyphenylmercaptans zurückschließen zu können. Die Schmelzoperation wurde gemäß den von DEGENER (Journ. prakt. Chem. [2.] 20. 301) empfohlenen Bedingungen mit einem großen Überschuße an Kaliumhydroxyd bei einer Temperatur von 300—330° durchgeführt. Es hat sich gezeigt, daß Brenzkatechin in nennenswerter Menge entsteht. Obwohl schon des öfteren auf Umlagerungen bei der Kalischmelze aufmerksam gemacht wurde, glaubt Vf. der Bildung von Brenzkatechin doch eine Beweiskraft zumessen zu sollen, da Orthodioxybenzol in glatter Weise nur beim Verschmelzen von Orthoderivaten des Benzols mit Kali entsteht.

Für die Zugehörigkeit des Oxyphenylmercaptans zur Orthoreihe gelang es, noch einen zweiten, von dem eben dargelegten vollständig unabhängigen Beweise zu erbringen durch die Synthese eines seiner Derivate aus Anisolsulfonsäure.

Als Ausgangspunkt hierzu diente ein reines, in schön ausgebildeten wasserhaltigen Säulen krystallisiertes orthophenolsulfonsaures Kalium. Dasselbe wurde in der früher beschriebenen Weise methyliert und das Kaliumsalz der methylierten Säure mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid zusammengerieben. Die Einwirkung geht ruhig und glatt vor sich und das Produkt scheidet, mit Wasser zusammengebracht, das Chlorid der Orthomethylphenolsulfonsäure in Krystallen ab. Der Schmelzpunkt dieses bisher noch nicht beschriebenen Körpers liegt bei ca. 55°. Das Säurechlorid wurde sodann in Alkohol gelöst und mit Zinkstaub behandelt. Hierbei entsteht jedenfalls das Zinksalz der entsprechenden Sulfinsäure, doch wurde auf eine Reindarstellung desselben verzichtet und die Reduktion alsbald durch Hinzufügen von Zink und Salzsäure weitergeführt.

Als schliesslich unter Zusatz von überschüssiger Salzsäure mit Wasserdampf abgetrieben wurde, destillierte ein Öl von widerlichem Geruche, der mit dem bei der Reduktion des Methyläthers des Dioxyphenyldisulfids auftretenden frappante Ähnlichkeit zeigte. Auf Zusatz von Eisenchlorid trübte sich das mit übergegangene Wasser neuerdings, nach längerem Stehen verschwand auch der Geruch und das Öl verwandelte sich in eine feste Masse. Letztere, mit Äther ausgezogen und aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte alle Eigenschaften des früher beschriebenen Dimethyläthers des aus Phenolnatrium und Schwefel bereiteten Dioxyphenyldisulfids, insbesondere den gleichen Schmelzpunkt von 119°. —

Es waren also, wie erwartet, folgende Reaktionen vor sich gegangen:

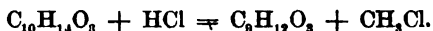


Da Orthophenolsulfonsäure verwendet wurde und eine Umlagerung (mit alleiniger Ausnahme der Einwirkung von Phosphorpentachlorid, die aber, wie erwähnt, unter minimaler Temperaturerhöhung verlief und in kürzester Zeit beendet war) kaum zu befürchten ist, so folgt, daß der erhaltene Äther des Disulfids ebenfalls den Orthoderivaten des Benzols zuzuzählen ist. (Monatsh. f. Chem. 4. 165–75.)

L. Barth und J. Schreder, Über das *Oxyhydrochinon*, das dritte isomere *Trioxybenzol*. Die Vff. haben die am Schlusse ihrer letzten Mitteilung (82. 664) erwähnte Substanz, welche durch Einwirkung von schmelzendem Ätznatron auf Hydrochinon entsteht, jetzt in krystallinischem Zustande erhalten und dieselbe als das bisher nicht bekannte Isomere des Pyrogallols und Phloroglucins erkannt. Sie geben ihm, um seine Entstehung aus Hydrochinon und die Stellung der Hydroxylgruppen sofort erkennen zu lassen, den Namen *Oxyhydrochinon* (1:2:4). Es löst sich sehr leicht schon in der Kälte in Wasser, Äther, Essigäther, Äthyl- und Amylalkohol, fast gar nicht dagegen in Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Die wässrige Lösung ist äußerst empfindlich, selbst im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure färbt sie sich dunkel, setzt dunkelbraune Flocken ab und trocknet schliesslich zu einer schwarzbraunen, etwas schmierigen Masse ein. An freier Luft geschieht dieses Braunwerden schneller, noch schneller, wenn man einen Tropfen Alkali zur Lösung setzt. Sie ist in dieser Beziehung viel empfindlicher, als eine Pyrogallussäurelösung. Auf die Haut gebracht, färbt sie diese zunächst bräunlich, nach einigen Stunden aber intensiv schwarz. In verdünnter Lösung erzeugen ein Paar Tropfen einer sehr verdünnten Eisenchloridlösung eine bräunlichgrüne, schnell verblassende Färbung, welche auf Zusatz von sehr wenig Sodalösung schön dunkelblau, bei etwas mehr Sodazusatz weinrot wird. Wird gleich anfangs mehr Eisenchlorid zugegeben, so entsteht eine dunkle grünbraune Färbung, die nicht mehr verblasst und auf Sodazusatz fast schwarz wird. Eisenvitriol läßt die Lösung des Körpers unverändert. Nach Zugabe von etwas Soda tritt dann eine violette, nach weiterer Zugabe eine intensiv blaue Färbung ein. Eine konzentrierte wässrige Lösung des Oxyhydrochinons mit einer konzentrierten Eisenchloridlösung versetzt, scheidet dunkle Flocken ab von zweifelhaft krystallinischer Beschaffenheit, in Wasser schwer löslich. Verreibt man Oxyhydrochinon mit Brom, so entweicht Bromwasserstoff, und nach dem Verjagen des überschüssigen Broms auf dem Wasserbade bleibt ein brauner Rückstand, der sich in verdünntem Alkohol mit dunkelkirchroter Farbe löst, aus welcher Lösung dann hübsche, blauviolette Krystallkörner anschieseln. Bei dieser Reaktion scheint daher nicht bloß Substitution von Brom, sondern vielleicht auch Chinonbildung stattgefunden zu haben, worauf das Auftreten eines intensiv gefärbten Produktes zu deuten scheint. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome geht das Oxyhydrochinon zum Teil in Hydrochinon über. (Monatsh. f. Chem. 4. 176–81.)

P. Pastrovich, Über *Reichenbach's Pikamar*. Nachdem A. W. HOFFMANN darge-
than hat, daß im Buchenholztee nicht nur ein- und zweisäurige, sondern auch dreisäurige
Phenole, beziehentlich deren Methyläther vorkommen, kam es darauf an, zu entscheiden,
unter welche dieser drei Gruppen das Pikamar zu zählen sei. Als Rohmaterial für die
Darstellung des letzteren dienten die über 270° siedenden Fraktionen des Buchenteers;
diese enthalten neben Pikamar noch Propylpyrogallussäuredimethyläther und das Blauöl
(s. folgende Mitteil.).

Der Vf. stellte zuerst die Kaliverbindung der beiden ersteren dar und löste das Ge-
menge derselben in verdünnter heisser Kalilauge von 1,030 spez. Gew., wobei in der
Wärme nur Pikamarkali in Nadeln anschießt. Dieses wurde mit verdünnter Salzsäure
zersetzt, das abgeschiedene Öl nach mehrmaliger Destillation analysiert, wobei sich die
Formel $C_{10}H_{14}O_3$ ergab; Dampfdichte: gef. 6,41 und 6,53, berechnet 6,32. Eine verdünnte
Lösung von Pikamar wird durch einige Tropfen neutrale alkoholische Eisenchloridlösung
intensiv blaugrün gefärbt. Mit Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 140° erhitzt, zer-
setzt sich das Pikamar unter Entwicklung von Methylchlorid zu einer krystallinischen
Substanz, welche mit der von A. W. HOFFMANN aus Propylpyrogallussäuredimethyläther
auf gleiche Weise erhaltenen vollkommen übereinstimmt. Die Elementaranalyse ergab
die Formel $C_9H_{12}O_3$, und demnach geschieht die Zersetzung des Pikamars nach der
Gleichung:



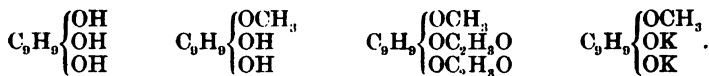
Es wurde ferner durch Behandlung des Pikamars mit Essigsäureanhydrid eine Diacetyl-
verbindung von der Formel $C_{10}H_{12}(C_2H_3O)_2O_3$ erhalten und von dieser noch ein Brom-
derivat, $C_{10}H_{10}Br_2(C_2H_3O)_2O_3$, dargestellt.

Das reine Pikamarkali, welches farblose perlmutterglänzende Krystalle bildet, hat die
Formel $C_{10}H_{12}K_2O_3$. Ähnliche salzartige Verbindungen wurden durch Zusammenbringen
einer alkoholischen Pikamarlösung mit Natronlauge, Baryt und Kalkwasser erhalten, wo-
für die Formeln:

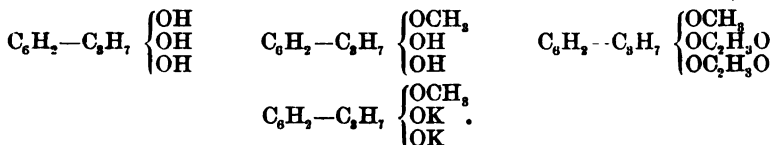


gefunden wurden.

Da die Bildung der Verbindung $C_9H_{12}O_3$ durch Einwirkung von Salzsäure auf Pi-
kamar die Folge einer Abspaltung von Methyl aus letzterem ist, dieses selbst aber die
Fähigkeit besitzt, mit Alkalien Salze zu bilden, so deutet dies, sowie die Existenz der
Acetverbindung einerseits auf das Vorhandensein der Gruppe OCH_3 , andererseits auf das
zwei Hydroxylgruppen hin. Man wird daher das Pikamar als den Monomethyläther
eines höheren Homologen der Pyrogallussäure, das entmethylierte Produkt $C_9H_7O_3$, aber
als das höhere Homologe selbst betrachten können. Die Formeln für dieses Homologe,
sowie für das Pikamar und seine Acet- und Kaliverbindung gestalten sich demnach fol-
gendermaßen:



Da in der Acetverbindung noch zwei Atome Wasserstoff durch Brom ersetzt werden
können, so erscheint die Annahme wahrscheinlich, daß, obwohl die Propylgruppe bis jetzt
nicht direkt nachgewiesen werden konnte, hier ein *propyliertes Trioxybenzol*, eine *Propylpyro-
gallussäure* mit ihren Derivaten vorliegt, das Pikamar also als *Propylpyrogallussäure-
monomethyläther* anzusehen ist. Danach hätte man:



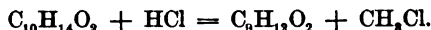
(Monatsh. für Chemie 4. 182—87.)

P. Pastrovich, Über *Cörutignol*, *Reichenbach's oxydierendes Prinzip*. Die hoch sie-
denden Anteile des Buchenholzteeöles charakterisieren sich dadurch, daß ihre alkoho-
lische Lösung, mit Barytwasser versetzt, eine prachtvoll cyanblaue Färbung giebt, welche
schon REICHENBACH (SCHWEIGGER's Jahrb. 68. 295 und 350) in seinen Schriften erwähnt,
ebenso auch mit Chlorkalk für sich. Von den übrigen Teerölen ist der diese Farbreak-
tion hervorrufoende Körper bisher äußerst schwierig zu trennen gewesen und gelang dies
dem Fabriksbesitzer A. GRÄTZEL in Hannover, welcher die Rohmaterialien zur Verfügung

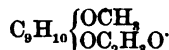
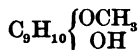
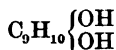
stellte, erst nach sechs Jahre langen Bemühungen. Er ist derselbe Körper, welchen REICHENBACH in seinen Schriften als „oxydierendes Prinzip“ bezeichnet und als Chromogen seines Pittacalls zu erkennen glaubte. GRÄTZEL hat für diesen Körper den Namen *Cörolignol* oder *Blauöl* vorgeschlagen.

Nach völliger Reinigung siedet das Öl bei 240–241°, ist nahezu farblos, von nicht unangenehmem kreosotartigen Geruche und brennendem aromatischen Geschmacke. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in heißem Wasser, in Alkohol, Äther und Essigsäure aber in fast unbeschränkten Mengen löslich; die Lösungen reagieren neutral. Konzentrierte Schwefelsäure färbt das Blauöl rot, mit Kalilauge färbt es sich beim Stehen an der Luft dunkel. Barytwasser bringt in der alkoholischen Lösung eine prachtvolle Blaufärbung hervor, welche auch bei direkter Behandlung des Öles mit Chlorkalk auftritt. Alkoholisches Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des Blauöles grün, wässriges Eisenchlorid die wässrige Lösung prächtig karmoisinrot. Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{14}O_2$.

Durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 140° in geschlossenen Röhren spaltet sich das Cörolignol unter Entwicklung von Methylchlorid in eine krystallinische farblose Substanz von der Formel $C_9H_{12}O_2$ (Schmelzp. 56°):



Durch mehrere Tage lang fortgesetztes Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde eine Acetylverbindung, $C_{10}H_{12}(C_2H_3O)_2$, erhalten. Beide Reaktionen sprechen für das Vorhandensein einer Gruppe OCH_3 und OH. Es dürfte danach das Cörolignol als Methyläther eines höheren Homologen eines der drei Dioxybenzole, die durch Einwirkung von Salzsäure erhaltene Verbindung als dieses höhere Homologe selbst aufzufassen sein. Für das Homologe, das Cörolignol und die Acetverbindung ergeben sich somit die folgenden Formeln:



Um zu sehen, von welchem der drei Dioxybenzole sich das Cörolignol abscheidet, wurde folgende Reaktion von BRUNNER benutzt.

Wird eine geringe Menge eines Dioxybenzols mit einem Tropfen Nitrobenzol und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure auf 135° C. erwärmt, die Schmelze dann mit Wasser aufgenommen und schwach alkalisch gemacht, so liefert Resorcin eine brillantrote Lösung mit gelber Fluoreszenz, Brenzkatechin eine blaviolette und Hydrochinon eine gelb gefärbte Flüssigkeit. Da sich nun das Cörolignol hierbei genau so verhält, wie Brenzkatechin, so scheint es wahrscheinlich, dasselbe als Homologes des Guajakols betrachten zu können. Ob die Substitution aber durch eine Propylgruppe oder durch andere Gruppen erfolgt, ist noch unentschieden.

A. GRÄTZEL stellt durch einen von ihm nicht näher beschriebenen Oxydationsvorgang eine erdige Masse aus dem Cörolignol dar, aus welcher LIEBERMANN einen Farbstoff erhielt, den er Eupitton nannte. Über die Versuche, aus dem Cörolignol zu diesem Farbstoffe zu gelangen, wird Vf. in einer anderen Mitteilung berichten. (Monatsh. für Chemie 4. 188–92.)

Bericht über eine Arbeit von ROSENSTIEHL unter dem Titel: Untersuchungen über die Farbstoffe des Krapps,

von

AD. WURTZ.

Fünfzehn Jahre waren seit der Entdeckung des Alizarins durch ROBQUET und COLIN verflossen, als GRAEBE und LIEBERMANN zur Synthese dieses Farbstoffes, den man ehemals als das einzige färbende Prinzip im Krapp ansah, gelangten. Während dieses längeren Zeitraumes ist der Krapp der Gegenstand einer großen Zahl von Untersuchungen gewesen, welche die Wissenschaft mit vielen wichtigen Thatsachen, aber auch mit ungenauen und unvollständigen Angaben be-

reicherten. Hierdurch ist die Geschichte dieses Pflanzenfarbstoffes sehr verwickelt geworden. Man weiß seit SCHUNCK, daß der Krapp lösliche Glykoside enthält, welche durch Spaltung in Zucker und unlösliche Farbstoffe zerfallen. Man nimmt an, daß letztere auch in der getrockneten Wurzel enthalten sind, aus welcher man fünf verschiedene Farbstoffe extrahierte: Alizarin, Purpurin, Krapporange, Pseudopurpurin und Purpuroxanthin. Aber über die Natur und die Konstitution, sowie den Zusammenhang dieser Substanzen herrschte völlige Unbestimmtheit, bis durch die glänzende Entdeckung von GRAEBE und LIEBERMANN das Alizarin als ein Abkömmling des Anthracens charakterisiert wurde.

Das Alizarin ist hiernach ein Dioxyanthrachinon und das Purpurin ein Trioxyanthrachinon, was durch DELALANDE bestätigt wurde, dem es gelang, durch einen einfachen Oxydationsprozeß das Alizarin in Purpurin umzuwandeln.

Die Entdeckung von GRAEBE und LIEBERMANN ist epochemachend in der Geschichte der Farbstoffe, nicht allein wegen der industriellen Wichtigkeit, die sie besitzt, sondern auch wegen der Bedeutung und Fruchtbarkeit der theoretischen Entwicklungen, die sich daran knüpfen. Diese klärten mit einem Male die Konstitution aller dieser Körper auf, führten zu Methoden ihrer Synthese und erklärten die zahlreichen Isomeren derselben. Man kennt jetzt fünf Isomere des Purpurins und acht Isomere des Alizarins.

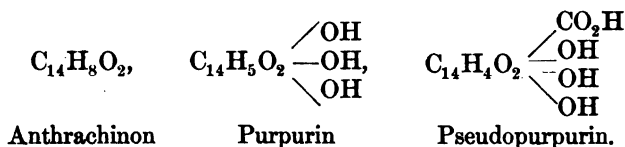
Zu letzteren muß man das Purpuroxanthin rechnen, welches im Jahre 1864 durch SCHÜTZENBERGER und SCHIFFERT entdeckt wurde. Wie alle seine Verwandten bildet es einen Gegenstand der Untersuchungen von ROSENSTIEHL, und die in der Überschrift dieser Arbeit genannte Abhandlung, welche der französischen Akademie vorgelegt wurde, enthält verschiedene neue Thatsachen zur Geschichte desselben. Neue Analysen von mit Sorgfalt gereinigter Substanz setzen die Isomerie des Purpuroxanthins mit Alizarin außer allen Zweifel. Es gelang sogar, jenes in Purpurin durch Oxydation mittels schmelzenden Kalis umzuwandeln. Umgekehrt kann das Purpurin durch Reduktionsmittel in Purpuroxanthin übergeführt werden.

Behandelt man das Purpurin mit Jodwasserstoff oder mit Zinnsalz bei Gegenwart von überschüssigem Natron, so bildet sich nicht Alizarin, sondern sein Isomeres, das Purpuroxanthin, wie schon SCHÜTZENBERGER gezeigt hat. ROSENSTIEHL trieb die Reduktion noch weiter, indem er durch verlängerte Einwirkung von Jodwasserstoff außer einem Additionsprodukte, das er Hydropurpuroxanthin nannte, Anthracen und Anthracenhydrüre erhielt, durch welchen Versuch die Beziehungen des Purpuroxanthins zu dem Anthracen in ein klares Licht gestellt worden sind.

Auch das Purpurin ist ein Gegenstand der Untersuchungen ROSENSTIEHL's gewesen. Dasselbe wurde von ROBIQUET und COLIN entdeckt und lange Zeit hielt man es für eine nicht färbende Substanz. Später zeigte sich, daß es mit Thonerdebeizen und in einem Seifenbade schöne karminrote und rosarote Färbungen giebt, welche durch ihren Glanz und ihre Beständigkeit so ausgezeichnet sind. ROSENSTIEHL entdeckte eine neue Methode zur Darstellung des Purpurins, und da dieses einer der wichtigsten Punkte in der Abhandlung ist, so geht der Vf. etwas näher darauf ein.

Man stellte vor einigen Jahren unter dem Namen käufliches Purpurin ein Produkt dar, welches EMIL KOPP durch Erschöpfung der Krappwurzel mittels einer Lösung von schwefliger Säure erhielt. Es zeigte sich, daß es zum Färben ungeeignet war, aber durch Erhitzen auf 180° bei Gegenwart von Glycerin wandelte es KOPP in einen Farbstoff um, den er solides Purpurin (Purpurine solide) nannte, weil es beim Färben reine und beständige Nüancen giebt. Sein Verfahren war durchaus empirisch und erst die Untersuchungen von ROSENSTIEHL führten zu einer

theoretischen Erklärung. Das käufliche Purpurin enthält in der That Pseudopurpurin, welches im Jahre 1874 von SCHÜTZENBERGER und SCHIFFERT extrahiert wurde und keine nützliche Verwendung in der Färberei fand. ROSENSTIEHL zeigte, daß dieser Körper sich mit großer Leichtigkeit in Kohlensäure und in Purpurin spaltet. Alle vom Krapp derivierenden Produkte, welche der verlängerten Einwirkung einer warmen Flüssigkeit unterworfen werden, enthalten kein Pseudopurpurin, sondern sein Spaltungsprodukt, das Purpurin, welches das Krapprot giebt. Dasselbe gilt von dem Garancin, dem Krappextrakt und dem umgewandelten käuflichen Purpurin. Die Leichtigkeit, mit welcher das Pseudopurpurin sich spaltet, ist so groß, daß ROSENSTIEHL erhebliche Schwierigkeiten hatte, dasselbe in reinem Zustande darzustellen. Es genügt eine Erhitzung mit Alkohol auf 40°, um es zu spalten. ROSENSTIEHL ist nichts destoweniger dahin gelangt, das Purpurin zu isolieren und zu beweisen, daß es nicht 14 Atome Kohlenstoff enthält, wie die Oxyanthrachinone, sondern 15, und daß das 15. darin in Form einer Carboxylgruppe enthalten ist. Das Pseudopurpurin ist demnach ein Trioxycarboxylanthrachinon, d. h. Anthrachinon, in welchem 3 Atome Wasserstoff durch Hydroxyl und das vierte durch Carboxyl ersetzt sind. Durch Verlust von Kohlensäure wandelt es sich in Trioxanthrachinon, d. h. in Purpurin um:



Diese Thatsachen, welche ein höheres theoretisches Interesse besitzen, haben zugleich ein neues Licht auf verschiedene Beobachtungen geworfen, welche man in der industriellen Praxis machte, ohne sich davon Rechenschaft geben zu können. Man hatte zu Mülhausen bemerkt, daß der Krapp von Avignon bei der Färberei bedeutend beständigere und gesättigtere Nuancen gab, als der elsässische Krapp unter denselben Bedingungen. Die Erklärung dieses Faktums besteht darin, daß aus dem Krapp von Avignon, der an Kalk reich ist, das Purpurin, welches schlechte und vergängliche Farben giebt, in Form eines unlöslichen Kalklackes eliminiert ist, während in dem elsässischen Krapp, der wenig Kalk enthält, das Pseudopurpurin noch vorhanden ist und sich mit dem Alizarin zugleich auf der Faser fixiert. Daher wirkte auch ein Zusatz von Kreide beim Färben mit elsässischem Krapp vorteilhaft. Das Pseudopurpurin ging hierdurch in den unlöslichen kalkhaltigen Rückstand von der Färberei über.

Lange Zeit wurde dieser Rückstand verloren gegeben. Später gelang es, durch Behandlung desselben mit Schwefels. das Pseudopurpurin daraus abzuscheiden, wobei es die angegebene Spaltung in Kohlensäure und Purpurin erfährt. Diese glückliche Entdeckung ist einem Zufalle zu verdanken, und erst später gelang es, hierfür die genügende Erklärung zu geben.

Außer dem Pseudopurpurin, dessen Konstitution durch ROSENSTIEHL festgestellt worden ist, enthält auch noch das Krapporange 15 Atome Kohlenstoff. Dieses ist identisch mit dem Munjistin, welches STENHOUSE im Jahre 1864 dargestellt hat. Es folgt aus den Arbeiten von SCHUNCK und ROEMER, daß dieser Körper sich durch Einwirkung der Wärme in Kohlensäure und Purpuroxanthin spaltet, welche Beobachtung jedenfalls nicht ohne Einfluß auf die Richtung gewesen ist, die ROSENSTIEHL in seinen Untersuchungen über das Pseudopurpurin gegeben hat.

In der der französischen Akademie vorgelegten Arbeit, welche ROSENSTIEHL mehrere Jahre lang beschäftigt hat, hat er alle Stoffe, die aus dem Krapp extra-

hiert werden können, der Untersuchung unterworfen. Die Eigenschaften der Körper sind sorgfältig beschrieben, ihre Absorptionsspektren genau dargestellt. Das Alizarin, dessen Untersuchung er einen besonderen Teil der Arbeit widmet, ist nicht leicht zu reinigen, doch hat er es unter Anwendung eines besonderen, in der Abhandlung genau beschriebenen Verfahrens in einem zur Analyse geeigneten Zustande gewonnen. Es ist beständiger, als das Purpurin, und wenn man ein Gemenge beider Farbstoffe mit gewissen energischen Reagenzien zusammenbringt, so ist es das Purpurin, welches zuerst verschwindet. Ein englischer Industrieller, PINKOFF, hat ein schönes Violett in den Handel gebracht, welches er darstellte, indem er mit Kali imprägniertes Garancin einer höheren Temperatur aussetzte. In der Meinung, daß das Alizarin der einzige Farbstoff des Krapps sei, nahm man an, daß durch diese Operation eine gewisse „fahle“ Substanz beseitigt werde. ROSENSTIEHL hat gezeigt, daß dabei das Purpurin verschwindet.

Am Schlusse seiner Abhandlung wirft der Vf. die wichtige Frage auf: „In welchem Zustande sind die Farbstoffe, um die es sich hier handelt, in dem Krapp enthalten? Man hat angenommen, daß das Alizarin darin als solches und auch als leicht spaltbares Glykosid vorkommt. Was das Purpurin betrifft, so verhält es sich damit nach ROSENSTIEHL nicht so, sondern es entsteht durch Spaltung einer komplexeren Substanz, entweder des Pseudopurpurins oder der Purpurocarbonsäure. Letztere würde im Krapp als Glykosid vorhanden sein.

ROSENSTIEHL hat sich gefragt, ob es nicht vielleicht mit dem Alizarin ähnlich ist, indem dieses von einer dem Pseudopurpurin analogen Substanz, einer Alizarocarbonsäure abstammen könne, welches sich in Kohlensäure und Alizarin spaltet, wie das andere in Kohlensäure und Purpurin. Zur Unterstützung dieser Hypothese citirt ROSENSTIEHL eine Beobachtung von EMIL KOPP, welcher konstatiert hat, daß ein Bad, welches das Glykosid des Alizarins enthält, in dem Momente, wo dieses Glykosid durch Sieden sich in Zucker und unlösliches Alizarin spaltet, Kohlensäure entwickelt.

Es scheint daher, daß die Alizarincarbonsäure der Temperatur, bei der ihr Glykosid sich spaltet, nicht widersteht. Die relative Beständigkeit dieses letzteren und die geringe Beständigkeit seines direkten Spaltungsproduktes erklären, weshalb letzteres niemals hat isoliert werden können, wie das verwandte Pseudopurpurin. ROSENSTIEHL stellt diese Ansicht als Hypothese auf, aber man muß zugeben, daß sie sich durch Einfachheit auszeichnet. Der Krapp, dessen Zusammensetzung so einfach erschien, würde demnach in Wahrheit drei Glykoside enthalten:

1. Dasjenige, welches das Pseudopurpurin giebt, oder die Purpurincarbonsäure.
2. Dasjenige, welches die Alizarincarbonsäure giebt.
3. Dasjenige, welches das Munjistin oder die Xanthopurpurincarbonsäure giebt. (C. r. 96. 465—71. [19.] Febr.)

Kleine Mittheilungen.

Gipsabgüsse mit einem waschbaren Überzuge zu versehen und schmutzige wieder zu reinigen, von C. PUSCHER. Der Gipsabguß wird wiederholt mit einer alkoholischen Lösung von stearinsäurem Kali bestrichen. Die Stearinsäure vereinigt sich mit dem Kalk des Gipses und bildet einen weißen, glasartigen, wasserdichten Überzug auf der Oberfläche des Gipsgusses, während gleichzeitig die Schwefelsäure des Gipses sich mit dem Kali des stearinsäuren Kalis zu schwefelsäurem Kali verbindet, welches in die untere Gipsmasse eindringt und sich chemisch mit dieser bindet und dadurch härtet. Stearinsäures Natron oder unsere gewöhnliche

Seifen sind deshalb nicht verwendbar, weil das dabei gebildete schwefelsaure Natron sich nicht mit dem Gips chemisch bindet, sondern bei feuchtem Wetter oder Abwaschen des Gipsgusses herauskrystallisiert, dabei den Überzug durchdringt und ihn nicht wasserdicht macht. Eine stearinsäure Kaliseife kommt aber im Handel nicht vor, man ist daher genötigt, sie selbst zu bereiten, was auf folgende Weise geschieht: 3 Tle. Ätzkali werden in 36 Tln. heißem Wasser aufgelöst und 9 Tle. Stearinsäure (Stearinlicht I. Qualität) hinzugesetzt. Nach wenigen Minuten wird die Stearinsäure geschmolzen sein und durch Umrühren sich mit dem Kali zu einem dicken klaren Seifenleime verbunden haben.

Man fügt nun eine gleiche Gewichtsmenge von Wasser und Alkohol von 95 p. c. hinzu und erhält so eine klare, wasserhelle, dünnflüssige Lösung, die man in lauwarmes Wasser stellt. Die etwas vorgewärmten Gipsgüsse werden nun mehrmals hintereinander mit dieser Lösung mittels Pinsels oder Schwammes überstrichen, bis der Gipsguß nichts mehr aufnimmt und dann zwei bis drei Stunden der Ruhe überlassen. Nach dieser Zeit ist der Alkohol verflüchtigt und der Guß bedarf nur noch des Abwaschens mit Wasser mittels Schwammes. Trübt sich dabei das Wasser so stark, so daß die Waschung zu bald vorgenommen und die Kaliseife noch nicht vollständig zersetzt gewesen, so überzieht man in solchen Fällen den Gipsguß nach dem Trocknen nochmals mit der Kaliseifenlösung und läßt ihn fünf bis sechs Stunden stehen, bevor man die zweite Waschung vornimmt. Die Gipsgüsse erhalten durch diesen wasserdichten Überzug ein schönes, weißes, marmorähnliches Ansehen mit mehr oder weniger Glanz, je nachdem man schärfer oder schwächer die Oberfläche mit einem Tuche reibt oder mit einer weichen Bürste bürstet. Nimmt man statt des Ätzkalis soviel Ätzammoniak, als, zur klaren Seifenleimbildung nötig ist, und fügt diesem dann die vorgeschriebene Menge Spiritus hinzu, so erhalten die damit bestrichenen Gipsgüsse einen noch weißeren, wasserdichteren, marmorartigen Überzug nach dem nachherigen Abspülen mit Wasser. Alte Gipsgüsse müssen vorher gereinigt werden; man bestreicht dieselben mit einer dreiprozentigen Ätzkalilösung, welche die Oberfläche des Gusses zersetzt. Der entstandene Ätzkalk entfernt dann durch Abspülen mit Wasser die vorhandenen Staubkrusten. Die so gereinigten Gipsgüsse müssen gut an der Luft getrocknet werden, bevor sie mit der spirituösen stearinsäuren Kalilösung behandelt werden, da diese sonst nicht tief genug eindringen würde. Zu einer 0,75 m hohen Gipsfigur war eine Auflösung von 1,3 g Ätzkali in 40 g Wasser erforderlich. (Kunst und Gewerbe; D. Ind.-Ztg. 24. 77.)

Ätzstifte von Zinksulfat, von VULPIUS. Ätzstifte aus Kupfersulfat stellt man sich bekanntlich durch Schleifen passend geformter ausgelesener Krystalle des Salzes dar. In der Augenheilkunde hat sich neuerdings auch das Bedürfnis geltend gemacht, ähnliche Stifte aus Zinksulfat zu besitzen. Einer Herstellung auf dem beim Kupfersulfate befolgten Wege stellt hier die Kleinheit und geringe Festigkeit der Einzelkrystalle Hindernisse entgegen. Dagegen gelangt man in der einfachsten Weise zum Ziele, wenn man die gewöhnlichen Zinksulfatkrystalle in einer kleinen Porzellanschale in ihrem Krystallwasser schmilzt und die flüssige Masse möglichst rasch in konische Formen gießt, welche man sich aus Wachspapier in Art der bekannten Suppositorienformen durch Zusammenrollen dargestellt hat. Die Verwendung gewöhnlichen Papiers ist nicht thunlich, weil dasselbe an dem fertigen Stifte haftet, während Wachspapier sich mit der größten Leichtigkeit ablöst. (Pharm. Ztg. Nr. 17; Pharm. C.-H. 24. 134. Ende März.)

Inhalt: André, G., Ammoniakalische Bromide und Oxybromide des Zinks 291. — Atkinson, R. W., Antimon- und Wismutverbb. mit zwei Halogenen 290. — Barth, L., und J. Schreder, Oxyhydrochinon 298. — Bloxam, C. L., Zurückbildung von Glycerin aus Nitroglycerin 293. — Brauner, B., Chemie der Ceritmetalle 291. — Dafert, F. W., Neue Bildungsweise des Amylbenzols 296. — Ditte, A., Bildung einiger krystallisierter Stannate 291. — Freydl, J., Trockne Destillation der Weinsäure und Citronensäure 298. — Gal, H., Einw. von Zinkäthyl auf die Amine und Phosphine 295. — Goldschmidt, G., Zersetzungsprodukte der Salicylsäureanhydride 293. — Haltinger, L., Einw. von Schwefel auf Phenolnatrium 296. — Landolph, Fr., Zersetzungsprodukte des α -Fluorboracetons 294. — Lieben, A., und S. Zeisel, Kondensationsprod. der Aldehyde 293. — Ogier, J., Chlorwasserstoffschwefelsäure 289; Pyrosulfurylchlorid 289. — Pastovich, P., Reichenbach's Pikamar 299; Cörolignol 299. — Puscher, C., Gipsabgüsse mit einem waschbaren Überzuge zu versehen etc. 303. — Schulten, A. de, Bariumkalium- und Bariumnatrium-Orthophosphat 290. — Stolba, Fr., Kryst. Kieselfluormangan 292. — Taquet, Ch., Chromselbst 281. — Tscherniac, J., und R. Heillon, Sulfocyanacetone 295. — Vulpius, Ätzstifte von Zinksulfat 300. — Wallroth, K. A., Einw. von Phosphorsalz auf verschied. Oxyde 290. — Wurtz, A., Farbst. des Krapps 300.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6-8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 80 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postämtern zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

S. Wroblewski und K. Olszewski, Über flüssigen Sauerstoff und Stickstoff und festen Schwefelkohlenstoff und Alkohol. Die schönen Arbeiten von CAILLETET und PICTET über die Verflüssigung von Gasen ließen hoffen, den Sauerstoff in flüssigem Zustande in einer Glasröhre zu erhalten, wie es bereits für die Kohlensäure geschehen ist. Die Bedingung, unter welcher dies ausführbar ist, besteht ausschließlich in einer möglichst niedrigen Temperatur. CAILLETET hat vor etwa einem Jahre empfohlen, flüssiges Äthylen zur Kälteerzeugung zu benutzen. Diese Flüssigkeit siedet bei gewöhnlichem Luftdrucke bei -105° , wenn man die Temperatur mit einem Schwefelkohlenstoffthermometer mißt. Nachdem der Sauerstoff in einer fast kapillaren Röhre verdichtet und in jener Flüssigkeit auf -105° abgekühlt war, beobachtete CAILLETET im Momente der Ausdehnung ein stürmisches Sieden, welches einige Zeit lang anhielt und den Anblick gewährte, als spritzte man eine Flüssigkeit in die Röhre ein. Dieses Sieden findet in einer gewissen Entfernung vom Boden der Röhre statt. Ob diese Flüssigkeit, welche hier zum Sieden kommt, bereits vorher existiert hat oder sich erst im Momente der Ausdehnung bildet, hat CAILLETET nicht feststellen können.

Unter Benutzung eines neuen Apparates, welchen WROBLEWSKI (C. r. **94**. 1224 bis 1226) konstruiert hat und mittels dessen man relativ große Mengen Gas unter einen Druck von mehreren hundert Atmosphären bringen kann, haben die Vff. die Temperaturen zu bestimmen gesucht, welche die Gase während ihrer Ausdehnung annehmen. Diese Versuche haben bald zu der Entdeckung einer Temperatur geführt, bei welcher der Schwefelkohlenstoff und der Alkohol erstarren und der Sauerstoff sich mit sehr großer Leichtigkeit zu einer Flüssigkeit verdichtet.

Man erhält diese Temperatur, wenn man Äthylen im Vakuum sieden läßt. Sie ist um so niedriger, je vollständiger das Vakuum ist; das Minimum, welches die Vff. erreichten, war -136° . Diese Temperatur wurde mit einem Wasserstoffthermometer gemessen. Die kritische Temperatur des Sauerstoffes ist viel tiefer, als die, bei welcher Äthylen bei gewöhnlichem Luftdrucke siedet. Letztere beträgt nicht, wie man bisher angenommen hatte, -105° , sondern nur -102 bis -103° . Bei einer Versuchsreihe, welche am 9. April ausgeführt wurde, erhielt man folgende Resultate:

Temperatur	Druck in Atmosphären, bei welchen der Sauerstoff sich zu verdichten beginnt
$-131,6^{\circ}$	26,5
$-133,4^{\circ}$	24,8
$-135,8^{\circ}$	22,5.

Dies ist nur ein vorläufiges Resultat, und die Vff. behalten sich die definitive Feststellung dieser Zahlen vor.

Der flüssige Sauerstoff ist farblos und durchsichtig wie Kohlensäure; er ist sehr beweglich und bildet einen sehr scharfen Meniskus. Der Schwefelkohlenstoff erstarrt bei -116° und schmilzt bei -110° . Alkohol wird dick wie Öl bei -129° und erstarrt bei $-130,5^{\circ}$ zu einem weißen Körper. (C. r. 96. 1140—42. [16.*] April.)

Die Verflüssigung des Stickstoffes wurde folgendermaßen ausgeführt. Das Rohr wurde auf eine Temperatur von -136° abgekühlt und einem Drucke von 150 Atmosphären unterworfen. Hierbei kondensierte sich das Gas noch nicht und in der Röhre liefs sich noch nichts beobachten.

Als man aber eine rasche Ausdehnung des Gases ausführte, beobachtete man ein tumultuarisches Sieden im Rohre, welches sich nur mit dem Sieden der flüssigen Kohlensäure in einem NATTERER'schen Glasrohre vergleichen läfst, das man in Wasser von einer über dem kritischen Punkte der Kohlensäure gelegenen Temperatur taucht. Bewirkt man aber die Ausdehnung langsam und läfst dabei den Druck nicht unter 50 Atmosphären herabsinken, so kondensiert sich der Stickstoff vollständig: die Flüssigkeit hat einen scharfen Meniskus und verdampft sehr rasch. Deshalb bleibt der Stickstoff auch nur einige Sekunden flüssig. Wollte man ihn länger in diesem Zustande erhalten, so müßte man eine noch niedrigere Temperatur herstellen können. Die Vf. sind mit der Aufsuchung eines hierzu geeigneten Mittels beschäftigt. Der flüssige Stickstoff ist farblos und durchsichtig wie der Sauerstoff und die Kohlensäure.

In einer Depesche vom 21. April teilt WROBLEWSKI der französischen Akademie mit, daß er auch das *Kohlenoxyd* unter denselben Bedingungen wie den Stickstoff kondensiert hat. Die Flüssigkeit ist farblos mit einem deutlichen Meniskus. (C. r. 96. 1225—26. [23.*] April.)

De Forcrand, *Thermische Untersuchungen über die Neutralisation der Glykolsäuren durch Basen*. Die Glykolsäure, welche die Eigenschaften einer Alkoholsäure besitzt, muß mit Basen zwei Arten von Verbindungen geben: wahre Salze und Alkoholate. Der Vf. hat diese beiden Körperklassen in ihrem thermischen Verhalten nach den von BERTHELOT für die Milchsäure angewendeten Methoden untersucht. Die Glykolsäure wurde nach dem Verfahren von SCHULZE (62. 609), CHURCH (Journ. Chem. Soc. [2.] 1. 301) und CROMMYDIS (Bull. Par. 28. 3) durch Hydrogenation von Oxalsäure dargestellt, mit dem Unterschiede, daß man statt der Zinkspäne Zinkstaub nahm, wodurch die Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt. Aus der konzentrierten Lösung schied sich im Vakuum die Säure in Form farbloser Krystalle ab. Ihre Lösungswärme in ungefähr $400\text{H}_2\text{O}$, betrug $-2,76$ cal zwischen 8 und 10° . Zur Messung der Neutralisationswärme mit Basen wendete der Vf. gleiche Äquivalente an und arbeitete mit Lösungen, welche ein halbes Äquivalent im Liter enthielten, zwischen 8 und 10° :

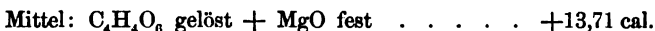
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$ gelöst	+	KO gelöst		+13,74 cal
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$ "	+	NaO "		+13,60 "
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$ "	+	NH_3 "		+12,23 "
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$ "	+	BaO (1 Äq. = 6 l)		+13,90 "
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$ "	+	SrO (1 Äq. = 10 l)		+14,00 "
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$ "	+	CaO (1 Äq. = 25 l)		+13,90 "

Bei den Salzen der anderen Metalle wendete man indirekte Methoden an.

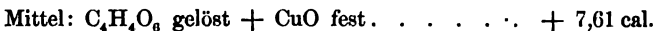
Glykolsaures Blei. 1. Durch Schwefelwasserstoff und gelöstes glykolsaures Blei; 2. durch Natriumsulfat und gelöstes glykolsaures Blei. Nach beiden Methoden wurde gefunden:



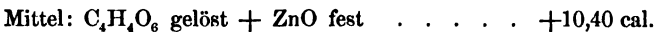
Glykolsaures Magnesium. 1. Durch glykolsaures Barium und Magnesiumsulfat: +13,75 cal; 2. durch glykolsaures Blei und Magnesiumsulfat: +13,67 cal.



Glykolsaures Kupfer. 1. Durch Schwefelwasserstoff und glykolsaures Kupfer: +7,47 cal; 2. durch glykolsaures Blei und Kupfersulfat: +7,75 cal.



Glykolsaures Zink. 1. Durch glykolsaures Barium und Zinksulfat: +10,58 cal; 2. durch glykolsaures Blei und Zinksulfat: +10,23 cal.



In einer folgenden Arbeit teilt der Vf. seine Resultate über die Bestimmung der Bildungswärme der festen glykolsauren Salze mit. (C. r. 96. 649—52. und 710—13. [5*. u. 12.*] März.)

4. Organische Chemie.

Alb. Colson, Über ein *aromatisches Tribromhydrin*. Wenn man p-Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$, bei Siedehitze mit Chlor behandelt, so erhält man ein Dichlorhydrat, welches, wie GRIMAUX gezeigt hat, das Dichlorhydrin eines zweiatomigen Alkohols ist. Die beiden Chloratome stehen je in einer Methylgruppe, $C_6H_4(CH_2Cl)_2$. Da das Mesitylen symmetrisches Trimethylbenzol, $C_6H_2(CH_3)_3$, ist, so hat der Vf. versucht, die Substitution von drei Atomen Chlor oder Brom in derselben Weise auszuführen.

Wird Mesitylen zum Sieden erhitzt und mit sechs Atomen Brom versetzt, so erhält man eine schwarze Masse, welche man durch Destillation bei vermindertem Drucke reinigt. Die Anteile, welche zwischen 210 und 220° unter einem Drucke von 10 mm Quecksilber übergehen, haben nahezu die Zusammensetzung der erwarteten Verbindung $C_6H_2(CH_2Br)_3$. Nach längerer Abkühlung wird ein Teil der Masse fest und läßt sich durch mehrere Krystallisationen aus siedendem Alkohol reinigen. Die Analyse ergab 67,60 Brom (ber. 67,25). Die Krystalle schmelzen bei 94,5°, sind löslich in Äther und siedendem Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol; Benzol von gewöhnlicher Temperatur löst mehr als sein vierfaches Gewicht. Der Äther verseift sich bei längerem Erhitzen mit dem 30fachen Gewichte Wasser und giebt einen löslichen Körper, dessen konzentrierte Lösung, mit überschüssigem Bromwasserstoff destilliert, das ursprüngliche Bromid regeneriert. Der Vf. beabsichtigt, das bei dieser Reaktion sich bildende Glycerin, welches noch nicht isoliert werden konnte, näher zu untersuchen.

Bei der Einwirkung von Brom auf Mesitylen bei Siedehitze wurde auch noch ein Monobrom- und ein Dibromderivat erhalten, von denen das erstere einem Alkohol, das zweite einem Glykol entspricht. Das Monobromderivat, $C_6H_3(CH_3)(CH_2Br)$, siedet bei 230° unter gewöhnlichem Drucke und bildet weißfe, in Äther und Benzol sehr lösliche, bei 38,3° schmelzende Nadeln, welche sich leicht mit Wasser verseifen und die Augen sehr stark reizen. Das Dibromderivat, $C_6H_2(CH_3)(CH_2Br)_2$, wurde schon von ROBINET als ein bei 66,4° schmelzender Körper erhalten. Es verseift sich mit Wasser und giebt einen sehr löslichen Körper, welcher der entsprechende Glykol zu sein scheint und durch siedenden Bromwasserstoff bei 125° in das ursprüngliche Bromid umgewandelt wird.

Die Schmelzpunkte dieser drei Bromide bilden eine Reihe, deren Glieder um 28,1° differieren:

	Differenz
$C_6H_3CH_2Br(CH_3)_2$ Schmelzp. 38,3°	} 28,1
$C_6H_3(CH_2Br)_2CH_3$ „ 66,4°	
$C_6H_2(CH_2Br)_3$ „ 94,4°	} 28,1.

Das Dibromid und das Tribromid scheiden sich aus ihrer siedenden alkoholischen Lösung in mikroskopischen Nadeln ab, welche sich unter dem Polarisationsmikroskop gut unterscheiden lassen. Eine krystallinische Untersuchung der Verbindungen ist von FOUQUÉ und MICHEL LÉVY ausgeführt. (C. r. 96. 713—15. [12.*] März.)

G. Goldschmidt, Zur Kenntnis der Destillationsprodukte des p-oxybenzoesauren Kalkes. Der in einer früheren Arbeit von GOLDSCHMIEDT und HERZIG (82. 359) erwähnte, bei der Destillation des entwässerten p-oxybenzoesauren Kalkes entstehende und in Kalilauge unlösliche Rückstand ist jetzt von dem Vf. genauer untersucht worden. Derselbe wurde, nachdem er gereinigt war, mit wenig siedendem Weingeiste behandelt, worin er sich teilweise löste und eine schwer lösliche ölige Masse zurückließ. In der Lösung war Diphenylenoxyd, $C_{12}H_{10}O$, enthalten und der schwerer lösliche Teil bestand aus Carboindiphenyloxyd, $C_{12}H_8O_2$, welches der Vf. auch in seiner Arbeit über die Zersetzungsprodukte der Salicylsäureanhydride bei der Destillation (S. 293) erwähnt. Es kann als ätherartiges Anhydrid eines Dioxybenzophenons aufgefaßt werden. (Monatsh. f. Chemie 4. 127—30.)

P. Cazeneuve, Über den Chlornitrocampher. Läßt man in der Wärme rauchende Salpetersäure auf normalen Monochlorcampher einwirken, so erhält man neben Oxydations- und Zersetzungsprodukten einen nitrierten Monochlorcampher von der Formel $C_{10}H_7Cl(NO_2)O$, in Form prächtiger weißer Nadeln von mehreren Zentimeter Länge. Die besten Bedingungen zu seiner Darstellung sind folgende: Der Monochlorcampher wird in dem vierfachen Gewichte rauchender Salpetersäure gelöst und gelinde erwärmt. Die

Temperatur steigt bis etwa 115°, und nach einstündigem Erwärmen behandelt man das Produkt mehrmals mit kaltem Wasser, um die überschüssige Salpetersäure zu entfernen. Die gelblich gefärbte, in Wasser unlösliche Masse wird mit überschüssigem konzentrierten Ammoniak behandelt, welches sich bald rot färbt und den Chlornitrocampaer als weißes Pulver ungelöst zurückläßt. Man löst denselben in warmem Alkohol und erhält ihn beim Abkühlen krystallisiert. Der Chlornitrocampaer ist in Wasser unlöslich, wenig in kaltem Alkohol, leicht in warmem; löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Äther; die ätheralkoholische Lösung scheidet beim langsamen Verdunsten prächtige, regelmäßig ausgebildete Prismen ab. Der Chlorocampaer ist linksdrehend: $[\alpha]_D^{20} = -6.2^\circ$.

Der Chloronitrocampaer ist mit dem Bromnitrocampaer von R. SCHIFF, $C_{10}H_{15}Br(NO_2)_2O$, zu vergleichen (80. 630) und bildet sich unter ähnlichen Bedingungen, wie letzterer. Mit hydrogenierenden Substanzen geht er wie der Bromnitrocampaer in Nitrocampaer, $C_{10}H_{15}(NO_2)_2O$, über. (C. r. 96. 589—92. [26.*] Febr.)

Michael Kretschy, Über die *Oxydation von Kynurin und Kynurensäure*. Hierbei wurde unter Anwendung von Kaliumpermanganat eine Säure, $C_{10}H_7NO_5 + H_2O$, erhalten, welche isomer mit der von P. FRIEDLÄNDER und H. OSTERMAIER als *Carbostyrilsäure* (Ber. Chem. Ges. 15. 332) beschriebenen Verbindung ist. Die von dem Vf. erhaltene Säure unterscheidet sich von der Carbostyrilsäure durch ihre größere Beständigkeit und durch ihren Schmelzpunkt. Der Vf. nennt diese Säure vorläufig *Kynursäure*, unterläßt es aber, eine Ansicht über die Konstitution derselben auszusprechen, da ihre Bildung aus einem Oxychinolin und ihre Zusammensetzung zeigen, daß sie jedenfalls einer merkwürdigen Reaktion ihre Entstehung verdankt. (Monatsh. für Chem. 4. 156—61.)

S. Zeisel, Über *Colchicin und Colchicein*. Das Colchicin wurde durch Einwirkung von Schwefelsäure, sowie von Salzsäure in sehr verdünnter Lösung in Colchicein umgewandelt, wobei zugleich eine amorphe Substanz entsteht, welche der Vf. als das Sulfat, resp. Chlorhydrat einer neuen Base erkannte. Durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf 110—120° läßt sich das Colchicein vollständig in diese neue Base umwandeln. Dabei bildet sich zugleich Chlormethyl. Der Vf. nennt diese Base vorläufig *Apocolchicein*. Sie wird aus ihren intensiv gelb gefärbten Lösungen in Säuren durch Zusatz von Natriumcarbonat als gelbe flockige, vollkommen amorphe Ausscheidung erhalten, welche sich leicht wieder in Säuren, aber auch in ätzenden Alkalien mit gelber Farbe löst. Apocolchicein ist sehr schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich. Die heiße wässrige oder verdünnte alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer gallertigen Masse. Die sauren Lösungen des Apocolchiceins trocknen zu gelben Firnissen ein. Das Chlorhydrat verliert seine Salzsäure auch bei oftmaligem Eindampfen seiner wässrigen Lösung bis zur Trockne nicht. Vf. hebt dies besonders hervor, weil er vermutet, daß HERTEL (Inaugural-Dissert. Dorpat 1881. 41) dasselbe Salz als chlorfrei analysiert hat. Dieser berechnet aus seinen Analysen die Formel $C_{51}H_{77}N_2O_{32}$. Das Apocolchiceinchlorhydrat giebt mit Pikrinsäure, Jodjodkalium, Platinchlorid, Bromwasser, Kaliumwismutjodid, Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure amorphe Fällungen, mit Eisenchlorid bei Abwesenheit freier Salzsäure einen braungrünen Niederschlag, der sich in Chlorwasserstoffsäure mit schön grüner Farbe löst. Gerbsäure bewirkt keinen Niederschlag. Freies trocknes Apocolchicein löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Hinzufügen von Kaliumnitratpulver in indigblau, sodann violett, endlich rotgelb übergeht, worauf durch Alkalischemachen eine schöne Rotfärbung hervortritt. Durch längeres Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150° wird aus Apocolchicein unter teilweiser Verkohlungen eine in allen Lösungsmitteln schwer lösliche, braungelbe pulverige, manchmal sich flockig ausscheidende Substanz von entschieden und bloß saurem Charakter gebildet. Sie löst sich mit rotbrauner Farbe in Natriumcarbonat und wird daraus durch Säurezusatz wieder in Flocken abgeschieden. Ihre heiße verdünnte alkoholische Lösung läßt auf Zusatz von Barytwasser einen roten flockigen Niederschlag einer Bariumverbindung fallen. Eine Verbindung von ganz ähnlichen Eigenschaften entsteht beim Erhitzen von Colchicein mit konzentrierter Schwefelsäure. Wenn man Apocolchicein trocken erhitzt, so entweichen Dämpfe, welche intensiv nach Trimethylamin riechen. Beim Erhitzen mit festem Ätzkali entsteht eine Verbindung, die nach dem Lösen und Ansäuern der Schmelze mit Schwefelsäure durch Äther ausgeschüttelt werden kann, durch Bleizucker aus ihrer wässrigen Lösung gefällt wird und mit Wasserdampf flüchtig ist. Sie giebt mit Eisenchlorid eine violettrote, sowohl auf Zusatz von Säuren als auch von Natriumcarbonat verschwindende Färbung.

Schließlich erwähnt Vf. noch, daß sowohl Colchicin als auch Colchicein und Apocolchicein von naszierendem Wasserstoffe in alkalischer und saurer Lösung verändert werden. Es bilden sich bisher nur amorph erhaltene Verbindungen, welche viele für die drei oben bezeichneten Substanzen charakteristische Reaktionen nicht mehr zeigen. (Monatshefte f. Chem. 4. 162—64.)

Hanriot, *Derivate des Strychnins*. CLAUS und GLASSNER (81. 370) haben ein Dinitrostrychnin beschrieben, welches man durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in Alkohol oder Salpetersäure gelöstes Strychnin erhält. Durch rauchende Salpetersäure erhält man ebenfalls ein Dinitrostrychnin, welches aber von dem obigen verschieden ist. Um es darzustellen, löst man 60 g Strychnin in 300 g rauchender Salpetersäure unter Abkühlung auf -10° . Man muß Sorge tragen, daß die Temperatur nie über -5° steigt, weil sich sonst andere dunkel gefärbte Produkte bilden, auf welche Vf. zurückkommen wird. Das Reaktionsprodukt wird in 2 l Wasser gebracht, worauf sich das Ganze in eine krystallinische Masse von salpetersaurem Dinitrostrychnin verwandelt. Die Krystalle läßt man abtropfen, löst sie in Wasser und versetzt die Lösung mit Ammoniak. Die Flüssigkeit, aus welcher sich das salpetersaure Dinitrostrychnin abgeschieden hat, giebt auf Zusatz von Ammoniak noch eine kleine Menge der Base, jedoch in unreinem Zustande. Man erhält aus 60 g Strychnin ungefähr 80 g salpetersaures Dinitrostrychnin, d. h. 90 p. c. der theoretischen Menge.

Das Dinitrostrychnin, $C_{22}H_{20}N_4O_8(N_2O_4)_2$, krystallisiert ziemlich schwer aus seinen Lösungen, am besten noch aus der Chloroformlösung nach Zusatz des zweifachen Volums Alkohol und durch langsame Verdunstung, wodurch man es in durchsichtigen, oft mehrere Zentimeter langen, gelb gefärbten Prismen erhält. Es ist in Alkohol und siedendem Wasser löslich, in kaltem Wasser wenig löslich, in Chloroform sehr leicht löslich; schmilzt nicht, sondern zersetzt sich bei etwa 202° . Seine Salze sind in Wasser wenig löslich, in konzentrierten Säuren löslich. Durch Wasser werden sie daraus wieder abgeschieden, besonders beim Schütteln. Bringt man in ein Probierglas eine kleine Menge Dinitrostrychnin, einen Tropfen Wasser und einen Tropfen Salzsäure, so löst sich zuerst alles, rührt man aber mit einem Glasstabe um, so entsteht ein Niederschlag und bald erstarrt das Ganze zu einer festen Masse. Diese Reaktion ist von einer außerordentlichen Empfindlichkeit und kann dazu dienen, das Strychnin nachzuweisen, wenn es mit färbenden Substanzen vermischt ist, in welchem Falle man die Dichromatreaktion nicht anwenden kann. Man bringt zu diesem Zwecke in ein Probierglas einen Tropfen rauchender Salpetersäure und dann die zu untersuchende Substanz; wenn alles gelöst ist, setzt man ein oder zwei Tropfen Wasser hinzu, worauf beim Umrühren der charakteristische Niederschlag entsteht.

Das salpetersaure Dinitrostrychnin krystallisiert beim Abkühlen seiner heißen wässrigen Lösung in Blättchen; das salzsaure Salz bildet eine käsigte Masse.

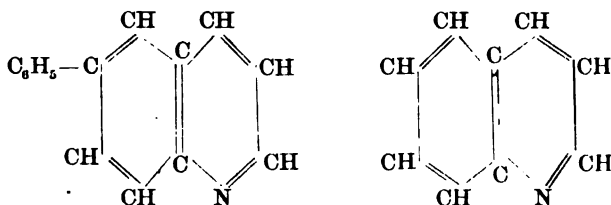
Diamidostrychnin. Versetzt man salzsaures Dinitrostrychnin mit Natriumamalgam, so tritt Reduktion ein, aber die Flüssigkeit färbt sich stark. Mit Ammoniumsulfhydrat gelingt die Reduktion nicht, wohl aber mit Zinn und Salzsäure, wodurch man das Chlorhydrat des Diamidostrychnins, $C_{22}H_{20}N_2O_2(NH_2)_2$, erhält. Um es darzustellen, löst man Dinitrostrychnin in mit Salzsäure angesäuertem Wasser, setzt einen großen Überschufs von Zinn hinzu und läßt die Flüssigkeit bei einer Temperatur von 50° 24 Stunden lang stehen; den nächsten Tag filtriert man, setzt, wenn die Reduktion noch nicht vollendet ist, noch etwas Zinn zu und verdünnt mit Wasser; dann fällt man mit Schwefelwasserstoff. Die filtrierte Lösung wird zum Sieden erhitzt und durch Ammoniak gefällt. Man erhält dann einen voluminösen Niederschlag, welcher durch successive Krystallisation aus Chloroform gereinigt wird. Das Diamidostrychnin krystallisiert beim langsamen Abkühlen seiner Chloroformlösung in Prismen, welche beim Austrocknen opak werden. Durch Fällung einer wässrigen Lösung seiner Salze mit Ammoniak erhält man es als sehr leichte Schüppchen. Es schmilzt nicht und beginnt sich bei 225° zu zersetzen. Es ist in Wasser wenig, in Alkohol und besonders in Chloroform leicht löslich, in Äther fast unlöslich. Mit Oxydationsmitteln giebt es gefärbte Substanzen; Natriumhypochlorit giebt mit einer neutralen Lösung des salzsauren Salzes einen grünlichen Niederschlag; die grüne Lösung wird bald blau, dann violett; Schwefelsäure und Kaliumdichromat geben nicht die charakteristische violette Färbung des Strychnins; diese tritt jedoch auf, wenn man etwas Wasser zusetzt, während sie bekanntlich beim Strychnin durch Zusatz von Wasser verschwindet. Mit Eisenchlorid tritt eine rote Färbung ein. (C. r. 96. 585–87. [26.] Febr.)

E. Grimaux, Über eine neue Base der Chinolinreihe, das Phenolchinolin. SKRAUP bewirkte zuerst die Synthese des Chinolins, indem er Glycerin auf ein Gemenge von Anilin und Nitrobenzol bei Gegenwart von Schwefelsäure einwirken ließ. Später zeigte er, daß diese Reaktion allgemein ist; alle aromatischen Verbindungen, welche eine NH_2 -Gruppe in dem Benzolkerne enthalten, verhalten sich wie Anilin und geben substituierte Chinoline, von denen SKRAUP eine große Zahl beschrieben hat. Bei dieser Reaktion verwandelt sich das Glycerin zuerst in Akrolein. Der Vf. versuchte deshalb an Stelle des Glycerins das Phenylakrolein, welches nichts anderes als Zimmtaldehyd ist, anzuwenden.

Erhitzt man ein Gemenge von Anilin, Nitrobenzol, Schwefelsäure und Zimmtöl auf 170 – 180° , so erhält man eine schwarze Masse. Dieselbe giebt nach der Extraktion mit

Wasser unter Neutralisation der filtrierten Lösung mit Kali einen harzigen Niederschlag, welcher sich unvollständig in Äther löst. Der Rückstand nach dem Abdampfen des Äthers ist eine schwarze weiche, undeutlich krystallinische Masse, welche bei der Destillation in einem Luftstrome bei hoher Temperatur ein gelbes, zu einer krystallinischen Masse erstarrendes Öl giebt. Um dieses zu reinigen, wäscht man es mit sehr wenig Äther und nimmt es mit der vierfachen Menge siedendem Alkohol auf. Die Krystalle, welche sich abscheiden, werden abgepresst und ein zweites Mal aus Alkohol umkrystallisiert. Auf diese Weise erhält man weiße feine Nadeln, welche bei 84° schmelzen und die Zusammensetzung eines Phenolchinolins, $C_9H_6(C_6H_5)N$, haben. Dieses ist in Äther sehr leicht, in kaltem Alkohol weniger leicht und in der drei- bis vierfachen Menge siedendem Alkohol gut löslich, etwas löslich auch in siedendem Petroleumäther, das Chlorhydrat, das Sulfat und das Chloroplatinat der Base sind krystallinisch. Das Chlorhydrat und das Sulfat werden durch überschüssiges Wasser teilweise zersetzt. Die Ausbeute ist eine geringe: man erhielt nur 10 p. c. des angewendeten Anilins.

Nach der Art seiner Bildung enthält das Phenolchinolin die Gruppe C_6H_5 in dem Pyridinkerne des Chinolins, und zwar in bezug auf den Stickstoff in der Parastellung. Es ist isomer mit einem Phenylchinolin, $C_{16}H_{11}N$, welches von LA COSTE durch Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf Paramidodiphenyl, $C_6H_5(NH_2)C_6H_5$, erhalten wurde. In diesem Phenylchinolin steht die C_6H_5 -Gruppe im Benzolkerne des Chinolins und nicht im Pyridinkerne. Die folgenden Formeln drücken diese Isomerie aus:



(C. r. 96. 584—85. [26.*] Febr.)

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp, Über das *Lepidin*. Das Lepidin, $C_{10}H_9N$, wurde durch C. GREVILLE WILLIAMS (Trans. of the Roy. Soc. of Edinburgh 21. 309) aus den basischen Produkten, welche sich bei der Destillation des Cinchonins mit Kali bilden, isoliert. Er betrachtet es als ein Homologes des Chinolins. Die Vff. haben sich mit dieser Base beschäftigt, um die Produkte zu untersuchen, welche bei der Oxydation entstehen. Es erschien ihnen möglich, daß das Lepidin durch Behandlung mit Kaliumpermanganat dieselbe Tricarbonsäure geben würde, welche sie aus den Chinaalkaloiden durch dasselbe Oxydationsmittel erhalten haben (LIEB. Ann. 204. 84). Diese Annahme hat ihre Bestätigung gefunden.

Das Lepidin, welches TROMMSDORF in Erfurt geliefert hatte, war durch wiederholte Rektifikation des rohen Chinolins gewonnen worden, das durch Einwirkung von Kali auf Cinchonin entsteht. Dieses rohe Chinolin bestand aus folgenden Fraktionen: 7 p. c. von (163—190°, 1 p. c. von 190—230°, 35 p. c. Chinolin, 13 p. c. von 245—260°, 30 p. c. Rückstand. In der letzten Fraktion war das Lepidin enthalten. Der Siedepunkt der Base betrug 253—260°; sie war schon ziemlich rein, wurde aber von den Vff. noch weiter durch Umwandlung in ein saures, in Alkohol wenig lösliches Sulfat und durch Zersetzung mit Kali gereinigt. In reinem Zustande hat es den Siedepunkt 261—263°; es löst sich etwas in Wasser, besonders in warmem, destilliert mit Wasserdämpfen und läßt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol, Benzol, Ligroin und Äther mischen. Seine Zusammensetzung stimmt mit der obigen Formel überein. Es zieht aus der Luft begierig Wasserdampf an und bildet das Hydrat $C_{10}H_9N + 2H_2O$.

Das Cincholepidin, welches WEIDEL (82. 258) durch Erhitzen des Chlorhydrates der Tetrahydrocinchoninsäure mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome erhalten hat, ist identisch mit dem Lepidin. Das Lepidin bildet ein Chloroplatinat, welches in hellroten Nadeln von der Formel $(C_{10}H_9N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$ krystallisiert. Das Sulfat bildet wasserfreie Prismen; das Dichromat gelbe Nadeln, welche sich bei 100—110° zersetzen; das Pikrat gelbe, zwischen 207 und 208° schmelzende Krystalle; das Tartrat eine harzige Masse mit 1 Molekül H_2O , und das Silberdoppelnitrat weiße Nadeln, welche im Wasserbade schmelzen, von der Formel $(C_{10}H_9N)_2AgNO_3$.

Die Oxydationsversuche ergaben, daß das Lepidin durch Chromsäure in die von WEIDEL entdeckte *Cinchoninsäure*, $C_9H_6N.COOH_2$, umgewandelt wird. Hiernach ist das Lepidin ein Methylchinolin, $C_9H_6N.CH_3$, welche Konstitution ihr bereits C. GREVILLE

WILLIAMS gegeben hat. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung geht es in eine Methyldicarbopyridinsäure, $C_8H_6N(CH_3)(COOH)_2$, über. Diese kann aus einem Methylchinolin nur durch einen ähnlichen Prozeß entstehen, wie bei der Bildung der Chinolinsäure durch Oxydation des Chinolins. Die Methyldicarbopyridinsäure ist also eine Methylchinolinsäure. Nimmt man für die Chinolinsäure die von den Vff. gegebene Formel an (S. 70), so kann die Methylgruppe in bezug auf den Stickstoff zwei verschiedene Stellungen einnehmen, wie dies von den Vff. vor einiger Zeit auseinandergesetzt wurde (Ber. Chem. Ges. 14. 645).

Die Vff. verweisen hierauf, weil seitdem keine neuen Thatsachen über diesen Gegenstand publiziert worden sind. Durch Kaliumpermanganat wird die Methylchinolinsäure in Tricarbopyridinsäure umgewandelt, welche das Endprodukt der Oxydation durch dieses Reagenz in alkalischer Lösung ist. Es scheint indes, daß die Oxydation des Lepidins nicht ausschliesslich in dieser Weise geschehen kann. Erwägt man, daß sich die Tricarbopyridinsäure bereits in der Flüssigkeit befindet, wenn diese noch Lepidin enthält, während das Lepidin sich leichter als die Methylchinolinsäure oxydiert, so ist es wahrscheinlich, daß in einem anderen Teile der Base die Methylgruppe zuerst oxydiert wird. Die Oxydation des Lepidins, welche als Endprodukt Tricarbopyridinsäure giebt, kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Durch Verlust von Kohlensäure verwandelt sich die Methylchinolinsäure in eine *Methylmonocarbopyridinsäure*, welche bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat in Cinchomeronsäure übergeht. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 2. 1—27. April.)

S. Hoogewerf und W. A. van Dorp, Über das *Cyanin des Chinolins*. In ihrer ersten Arbeit über das Chinolin (82. 724) haben die Vff. gezeigt, daß das aus Steinkohlenteer dargestellte und gereinigte Leukolin sich genau so verhält, wie das aus Cinchonin erhaltene Chinolin, nur war es ihnen nicht gelungen, aus diesem Leukolin das Cyanin, welches leicht aus Chinolin erhalten werden kann, darzustellen.

Da ihr reines Chinolin durch andere Versuche verbraucht war, so konnte damals zur Darstellung des Cyanins nur ein Chinolin verwendet werden, welches durch bloße Destillation gereinigt war. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, daß das krystallisierte Cyanin um so schwieriger aus Chinolin erhalten werden kann, je reiner dieses ist. Die Base, welche durch wiederholte Rektifikation und durch Umkrystallisieren ihres Pikrates gereinigt worden war, gab kein krystallisiertes Cyanin mehr. Die alkoholische Lösung des erhaltenen Farbstoffes ist nicht blau, sondern violett. Andererseits wurde gefunden, daß man das Leukolin mit Vorteil reinigen kann, indem man es einige Tage lang mit einem Gemisch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure behandelt. Dieses Gemisch oxydiert die Base nur schwierig. Das unangegriffene Leukolin, welches man erhält, wenn man einen Strom überhitzten Wasserdampf durch die alkalisch gemachte Flüssigkeit leitet, verhält sich mitunter auf dieselbe Weise, wie das Chinolin. Der Farbstoff giebt in solchen Fällen eine alkoholische Lösung, deren Farbe für Leukoline verschiedener Abkunft zwischen blau und violett variiert. Ein Leukolin, in der angegebenen Weise aus einem von TROMMSDORF in Erfurt unter dem Namen Lepidin aus Steinkohlenteer bezogenen Produkt dargestellt, gab eine vollkommen blaue Lösung. Das synthetische Chinolin, nach der Methode von SKRAUP dargestellt, giebt, obgleich es sich leicht mit Amyljodid verbindet, kein Cyanin. Die alkoholische Lösung der harzigen Masse, die sich bildet, zeigt eine rote Farbe, welche an Fuchsin erinnert. Wenn man aber dem synthetischen Chinolin den 20fachen Teil seines Gewichtes Lepidin, aus Chininbasen dargestellt, zusetzt, so erhält man nach der Methode von GREVILLE WILLIAMS eine harzige Masse, welche eine blaugefärbte alkoholische Lösung giebt. Dasselbe Faktum beobachtete man mit dem reinen Leukolin, welches zu den Untersuchungen gedient hatte (a. a. O.). Während dasselbe, wenn es in der bekannten Weise behandelt wird, nur eine rotgefärbte harzige Masse giebt, liefert es ein Harz, welches sich mit blauer Farbe löst, wenn man zuvor den zehnten Teil seines Gewichtes Lepidin zugesetzt hat. Wurde reines Chinolin aus Chininbasen, welches, wie oben gesagt, nur eine violette Färbung giebt, mit dem zehnten Teil seines Gewichtes Lepidin gemischt, so erhielt man ein Harz, dessen Farbe und alkoholische Lösung intensiv blau ist.

Nach diesem Verhalten ist es durchaus wahrscheinlich, daß die Gegenwart des Lepidins in dem Chinolin die Bläuung des Cyanins bedingt, und daß das Chinolin der Chininbasen, welches absolut frei von seinem höheren Homologen ist, kein Cyanin giebt; ferner glauben die Vff., daß die einzige Differenz zwischen dem Chinolin und dem Leukolin, welche bisher noch bestanden hat, hiermit auch verschwindet, und daß im Widerspruch mit der Angabe von M. E. JACOBSEN und C. L. REIMER im Steinkohlenteer eine

Base C₉H₇N, wahrscheinlich mit Isomeren gemischt, sich findet, welche identisch mit dem Chinolin der Chininbasen ist. Hiernach beweist ferner der Umstand, daß die synthetische Base von SKRAUP kein Cyanin giebt, nichts gegen die Identität dieses Chinolins mit dem Chinolin der Chininbasen. Es ist ganz natürlich, daß das letztere hartnäckig Spuren von Lepidin zurückhält. Nimmt man an, daß diese Base sich mitunter auch im Steinkohlenteer findet, so kann sie auch in dem Leukolin enthalten sein, und da das Lepidin durch Chromsäure nur schwer oxydiert wird, so wird die durch dieses Mittel gereinigte Base immer noch Spuren davon enthalten; andererseits ist zu beachten, daß die Darstellungsmethode nach SKRAUP die Gegenwart von Lepidin in dem synthetischen Chinolin ausschließt. (*Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas* 2. 28—30.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Richard Maly und Friedr. Emich, *Über das Verhalten der Gallensäuren zu Eiweißen und Peptonen, und über deren antiseptische Wirkungen*. Die Versuche wurden mit Taurocholsäure und Glykocholsäure ausgeführt; andererseits mit Pepton, Parapepton und Hühnereiweiß. Es ergab sich, daß die nicht peptonisierten Eiweißkörper, das koagulierbare Albumin und das Syntonin, gefällt werden; die beiden Peptone werden nicht gefällt. Es findet so eine Sonderung statt, deren Zweck man sich so vorstellen kann: die Peptone, die nun nicht mehr mit Eiweißarten zusammen, sondern allein in Lösung sind, können leichter zur Aufsaugung oder Filtration gelangen, und die durch die Aussaugung gewissermaßen abfiltrierten Verbindungen von Eiweiß mit Taurocholsäure verfallen dann allein den weiteren Verdauungsvorgängen. Wir sehen, daß es dort, wo Galle hinkommt, und die Reaktion sauer bleibt, keinen löslichen Eiweißkörper giebt. Vor noch nicht langer Zeit hielten die besten Kenner der Verdauung das Pepton nur für eine Art Nebenprodukt, das zu zerfallen hat und nichts mehr leistet.

Die Versuche über die antiseptische Wirkung der Gallensäuren und ihr Verhalten zu den geformten und ungeformten Fermenten wurden mit Fleischwasser, Pankreas, Traubenzucker- und Milchsüßzuckerlösung, Harn ausgeführt und daran die Einwirkung der Gallensäuren auf die Fäulnis- und Gärungserscheinungen studiert. Eine andere Versuchsreihe richtete sich auf den Einfluß dieser Säuren auf die Pepsin- und Trypsinwirkung, sowie die Speichel- und Emulsinwirkung. (*Monatsh. f. Chem.* 4. 89—120.)

Fred. Reverdin, *Über Resorcin und Phenoresorcin*. Zum medizinischen Gebrauch muß das Resorcin (dargestellt aus Benzol in der bekannten Weise) durch sorgfältiges Waschen mit Benzin und Sublimation vollständig gereinigt werden. Es bildet dann ein krystallinisches, vollkommen weißes Pulver, welches bei 110° schmilzt und bei 272° destilliert. Es ist sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln und besonders in Wasser, von welchem 100 Teile 95 Teile des Resorcins lösen. Es ist ferner phosphoreszierend, besitzt einen süßen Geschmack und aromatischen Geruch, ist schwach kaustisch, und seine wässrige Lösung nimmt nach kurzer Zeit eine braune Färbung an. Auf niedere Organismen wirkt es sehr energisch ein, denn es genügt eine einprozentige Lösung, um die alkoholische und ammoniakalische Gärung vollständig aufzuhalten, eine 1,5-prozentige hebt die Fäulnis, und eine 2—5-prozentige die Milchsäuregärung auf. Versuche an höheren Tieren haben gezeigt, daß es hauptsächlich auf das zentrale Nervensystem wirkt und in Dosen von 0,9—1 g pro kg Tier tödlich wirkt. Wendet man geringe Dosen an, so tritt vorübergehende Intoxikation ein, welche aber wegen der außerordentlich großen Löslichkeit des Resorcins sehr bald vorübergeht. In der Chirurgie kann es das Phenol vertreten, welches letztere bekanntlich wegen seiner geringen Löslichkeit mancherlei Unbequemlichkeiten besitzt. Noch besser ist es, ein Gemenge beider anzuwenden, welches man erhält, wenn man 67 g Phenol und 33 g Resorcin zusammenschmilzt. Dieses Gemenge, welches der Vf. Phenoresorcin nennt, krystallisiert beim Erkalten langsam und bleibt, wenn man ihm zehn p. c. Wasser zusetzt, flüssig und läßt sich dann in allen Verhältnissen mit Wasser mischen. Nimmt man eine geringere Menge von Resorcin, so tritt auf Zusatz von Wasser Abscheidung von Phenol in Form von öligen Tropfen ein, so daß der beabsichtigte Zweck nicht erreicht wird. Der allgemeinen Anwendung steht hier jetzt nur noch der Preis des Resorcins entgegen, welcher zehnmal so hoch ist, als der des Phenols. (Separatdruck.)

7. Analytische Chemie.

Fr. Stolba, *Maßanalytische Bestimmung der Oxalate der Cerytmalle*.

1. *Bestimmung des Cers*. Diese wird, wie Vf. früher angegeben, ausgeführt, indem das Ceroxalat in heißer verdünnter Schwefelsäure gelöst und die titrierte Chamäleonlösung vorsichtig hinzugefügt wird, bis die rote Färbung stehen bleibt. Man kann hierbei nach

vollendeter Lösung des Ceroxalates in der heißen verdünnten Schwefelsäure mit der Titrierung beginnen, und dies ist, wo es angeht, das beste, oder man kann auch so vorgehen, daß man die über dem noch ungelöst gebliebenen Ceroxalate stehende Auflösung bis zum Eintritt der roten Farbe titriert, abwartet, bis sich wiederum ein Teil gelöst hat, nun wieder Chamäleon hinzufügt etc. bis zur vollendeten Lösung allen Ceroxalates. Da man jedoch alles Ceroxalat auflösen muß, um es titrieren zu können, so ist es am besten, die Auflösung des Ceroxalates in der verdünnten Schwefelsäure durch Erwärmen auf etwa 60–70° C. unter Umrühren oder Umschwenken im Kolben zu bewirken und hierauf zu titrieren.

Hierbei ist auf einen vom Vf. früher nicht hervorgehobenen Umstand aufmerksam zu machen, der die Erkennung der Endreaktion beim Titrieren des Ceroxalates sehr unterstützt. Während man sich bei der Bestimmung anderer Oxalate durch Chamäleon an den Punkt halten muß, wo eben die rote Färbung eintritt und verbleibt, hat man hier beim Cer ein zweites wertvolles Kennzeichen, daß alle Oxalsäure höher oxydiert worden ist. Während nämlich die Oxalsäure in heißer saurer Lösung neben Cersuperoxydsalzen nicht existieren kann, und demnach die Bildung eines solchen ausgeschlossen ist, so lange noch die kleinste Menge Oxalsäure vorhanden ist, findet sofort nach der Zersetzung der Oxalsäure in der sauren heißen Lösung die Bildung eines Cersuperoxydsalzes statt, die sich daran zu erkennen giebt, daß die Flüssigkeit deutlich gelb gefärbt erscheint, und zwar um so intensiver, je mehr Cersuperoxydsalz gebildet wird.

Infolge dieses Umstandes verschwindet nach eben vollendeter Oxydation des Ceroxalats, resp. der freigewordenen Oxalsäure die eben eingetretene rote Farbe nicht spurlos, sondern wenn sie verschwindet, tritt an ihre Stelle eine verbleibende deutlich gelbe Färbung auf, so daß man hierin ein zweites Kennzeichen der vollendeten Titrierung hat, und dies ist jedenfalls ein recht vorteilhafter Umstand für diese Bestimmung, den das Cer vor anderen in ähnlicher Art bestimmbaren Oxalaten voraus hat.

2. *Bestimmung des Lanthans.* Das reine Lanthanoxalat wurde genau wie das Ceroxalat behandelt, wobei die vollendete Oxydation durch den Eintritt der roten Färbung bezeichnet wurde. Zu den Versuchen diente lufttrockenes Lanthanoxalat, welches bei wiederholter Bestimmung 44,70 p. c. Lanthanoxyd lieferte. Setzt man $La = 138,9$, so sollte eine vorrätige Chamäleonlösung per 1 ccm 3,639 mg Lanthanoxyd entsprechen. Man fand:

Genommen Lanthanoxalat	Verbraucht ccm Chamäleon	Berechnete p. c. Lanthanoxyd
0,144 g	17,70 p. c.	44,72 p. c.
0,4652 „	57,20 „ „	44,74 „ „
0,399 „	49,10 „ „	44,78 „ „

In einer bei 100° C. getrockneten Probe von Lanthanoxalat wurde auf dieselbe Art der Gehalt an Lanthanoxyd zu 46,55 p. c. gefunden, während die Formel 46,29 p. c. Lanthanoxyd verlangt.

3. *Bestimmung des Didyms.* Zu den Versuchen diente ein sehr reines Präparat, welches bei 120° C. getrocknet worden war und nach wiederholter gewichtsanalytischer Bestimmung genau 50 p. c. Didymoxyd enthielt. Setzt man $Di = 146,5$, so entsprachen einer vorrätigen Chamäleonlösung per 1 ccm 3,8076 mg Didymoxyd. Die Versuche ergaben konstant einen etwas höheren Gehalt an Didymoxyd gegen die gewichtsanalytische Bestimmung, wobei jedoch zu bemerken ist, daß die Zahl $Di = 146,5$ wahrscheinlich etwas zu hoch ist. (Separatabdr. aus den Sitzungsber. der königl. böhm. Ges. der Wissensch.)

R. Macarthur, Bestimmung von Zink als Schwefelzink. Die Lösung, welche so neutral als möglich sein muß, wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und dann mit Essigsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet, bis das Zink vollständig gefällt ist. Nach dem Absetzen wird die Flüssigkeit sorgfältig dekantiert, der Niederschlag mit starkem Schwefelwasserstoffwasser, welchem man etwas Ammoniumacetat zugesetzt hat, übergossen, dies noch zweimal wiederholt, dann filtriert und getrocknet. Das Glühen erfolgt in einem Platintiegel in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff; es wird in der Weise ausgeführt, daß man durch den Boden eines hessischen Tiegels ein Loch bohrt, welches groß genug ist, um die Flamme eines BUNSEN'schen Brenners durchzulassen. Ein zweites Loch ist seitwärts nahe am Boden angebracht und dient zur Aufnahme einer Glasröhre, durch welche man das Schwefelwasserstoffwasser einleitet. Der Platintiegel hängt an einem Platindreieck ungefähr in der halben Höhe des Tiegels. Der Schwefelwasserstoffstrom muß hinreichend kräftig sein. (Chem. N. 67. 159. 6. April.)

H. Hager, Zur Prüfung des Wismutsubnitrites. Das Präparat soll nach der Vor-

schrift der Pharmakopöe in Salpetersäure von 1,185 spez. Gew. klar löslich sein. Nun hat das Wismutsubarseniat die Eigenschaft, in dieser Salpetersäure klar löslich zu sein, nicht aber in einer mit Wismutnitrat gesättigten Salpetersäure. Wismutsubnitrat erfordert 8 Tle. dieser Säure, um damit im Verlaufe von 15 Minuten eine klare Lösung zu bilden. Übergießt man nun 0,5 g des Wismutsubnitrates mit 4 g Salpetersäure, und innerhalb einer halben Stunde wäre unter bisweiligem Agitieren keine klare Lösung erfolgt, diese ist vielmehr trübe oder sie zeigt, von oben betrachtet, einen trüben Schimmer oder eine schwache Opaleszenz, so ist sie im ersten Falle stark, im anderen schwach mit Arseniat verunreinigt. Alle Handelssorten, welche dem Vf. zur Hand waren, erwiesen sich mit Arseniat verunreinigt.

Der optische Nachweis der Arsensäure ist leicht und kann selbst durch den Nicht-chemiker vorgeführt werden. Er beruht darauf, daß Ammoniumarseniat durch Hitze nicht in seine beiden Komponenten zerlegt wird, daß es vielmehr eine elementare Zersetzung und eine Bräunung erfährt. Man geht in folgender Weise vor und kann gleichzeitig auf Verunreinigungen mit Alkalien prüfen.

1 g des Wismutsubnitrates übergießt man mit ca. 3–4 g Ätzammon, erwärmt unter Schütteln bis auf 30–40°C. und filtriert die warme Masse; denn Ammoniumarseniat ist in kaltem Ätzammon schwer löslich, leicht aber in warmem. Von dem Filtrate giebt man ein bis zwei Tropfen auf das äußere Drittel eines dünnen Objektglases und erhitzt unter Hinundherbewegen über dem Cylinder einer brennenden Petroleumlampe, solange Dämpfe sichtbar sind, also bis das vorhandene Ammoniumnitrat verdampft ist, und dann noch einige Augenblicke weiter. Betrachtet man den Rückstand im durchfallenden Lichte, so ist bei Gegenwart von Arseniat auch eine bräunliche Masse zu erkennen, welche nach starkem Erhitzen mitunter in den Rändern des Fleckes dunkelbraun erscheint. Unter dem Mikroskop findet man entweder hier und da dunkle graue oder braune Massen ausgeschieden oder nicht. Im letzteren Falle ist noch etwas zu erhitzen. Es genügt schon, die mit bloßem Auge erkennbare Färbung des Verdampfungsfleckes. Wäre Kali oder Natron gegenwärtig, so wird der Fleck durch starkes Erhitzen nicht verschwinden. Dieses Experiment ist unterhaltend und belehrend, denn entfernte Spuren Arseniat sind in dieser Weise leicht zu erkennen.

Will man bei Gegenwart von Erden prüfen, so verfährt man in ähnlicher Weise, nur übergießt man 1 g des Wismutsubnitrates mit 1,5 g verdünnter Essigsäure, erwärmt, giebt nach dem Erkalten 5 ccm Ätznatron und 2 ccm Wasser dazu, schüttelt drei Minuten, filtriert und verdampft das Filtrat, welches, mit Natriumcarbonat versetzt, auch getrübt werden würde, wären Erdsalze gegenwärtig. (Pharm. Centralh. 24. 129–30. 22. März.)

Edward Jackson, Über den *Nachweis von Titan*. Wenn Wasserstoffsuperoxyd zu einer Titanlösung, welche Salzsäure oder freie Schwefelsäure enthält, gesetzt wird, so entsteht eine gelbe oder orangene Färbung, je nach der Konzentration der Lösung. Diese Probe ist außerordentlich empfindlich, und es gelingt noch dadurch, $\frac{1}{50000}$ g in einem Gramm Lösung mit Bestimmtheit nachzuweisen. Umgekehrt läßt sie sich auch zum Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd mit Titan benutzen, wodurch man noch $\frac{1}{250000}$ Gramm des ersteren in einem Gramm Wasser entdecken kann. Keine andere Substanz, mit Ausnahme von molybdänsaurem Ammoniak in Salpetersäure gelöst, giebt eine ähnliche Reaktion; aber in diesem Falle ist die Färbung nicht gelb, sondern grün. Der Vf. giebt verschiedene Vorsichtsmaßregeln an, welche angewendet werden müssen, um sich bei der Probe auf Titan vor Irrtümern zu bewahren. (Chem. N. 47. 157. 6. April.)

J. Brantlecht, *Verfahren zur mikroskopischen Untersuchung von Flüssigkeiten, speziell von Wasser, auf organisierte Bestandteile*. Um Mikroorganismen (Bakterien etc.) in solchen Flüssigkeiten schnell und sicher nachzuweisen, in welchen sie in verhältnismäßig geringer Menge vorkommen, so daß eine Konzentration erwünscht ist, verfährt Vf. seit Jahren in der Weise, daß er einen in Säure löslichen Niederschlag darin erzeugt (Thonerdehydrat bei Wasser, Calciumphosphat bei Urin) und diesen nach dem Absetzen und Filtrieren in wenig Säure (Essigsäure) löst. Es gelingt so, die geringste Menge sicher zu erkennen.

Für die Untersuchung von Wasser werden 50–100 ccm mit fünf Tropfen einer Thonerde-erdlösung versetzt, bestehend aus 1 Aluminiumsulfat, 1 Salzsäure, 8 Wasser, dann so viel (1–3 Tropfen) zehnprozentige Ammoniakflüssigkeit hinzugehen, daß ein mäßiger Niederschlag entsteht, den man nach dem bald vor sich gehenden Absetzen abgießt (bei gashaltigem Wasser empfiehlt sich ein zeitweiliges Erwärmen vor dem Ammoniakzusatz), dann auf einem Filter von glattem Papiere ablaufen läßt, hierauf mittels eines Glasstabes abstreicht und in einem Reagenscylinder mit 10–15 Tropfen Essigsäure (zuweilen, aber selten ist ein Zusatz von etwas Salzsäure nötig) erwärmt, bis daß das Thonerdehydrat und etwa sonst gefällte Basen vollständig gelöst sind; die Flüssigkeit darf nicht opaleszieren, sondern muß unter raschem Absetzen etwaiger organisierter Beimischungen klar

sein. Sämtliche Organismen sind so in wenig Tropfen konzentriert, die man nun direkt nach dem Umschütteln zur mikroskopischen Untersuchung verwendet, was Vf. vorzieht, oder aber noch absetzen läßt und nun mittels einer Glasröhre von dem ja noch stärker konzentrierten Bodensatz etwas entnimmt.

Um Bakterien aufzufinden, welche bei Trinkwasser in hygieinischer Beziehung ja wesentlich zu berücksichtigen sind, untersucht man zuerst ohne weiteren Zusatz, aber in möglichst dünner Schicht (Absaugen mittels Fließpapier), läßt dann seitwärts ein wenig einer verdünnten und filtrierten Farbstofflösung (Safranin) zutreten, wodurch manches noch deutlicher markiert wird. Versetzt man die zur Lösung des Niederschlages benutzte Essigsäure mit $\frac{1}{2}$ Prozent Gelatine, so lassen sich sehr gut nach der bekannten Methode von EHRLICH und KOCH durch Antrocknen auf dem Deckglase, Färben und Einlegen in Kanadabalsam Dauerpräparate herstellen, die zu Belegen benutzt werden können. Dafs sämtliche benutzte Lösungen gut filtriert und die Einwirkung von Staub zu vermeiden, ist selbstverständlich. (Rep. anal. Chem. 8. 106—7. 1. April.)

Antweiler und P. Breitenbend, Bestimmung des Zuckers im diabetischen Harn durch Gärung. Die Gärung des diabetischen Harns erfolgt nach den Vffn. nicht, wie MANASSEIN angegeben hat, bei 20—24°, sondern bei 30—34° C. am schnellsten, und sie wird durch Zusatz von weinsauren Salzen und phosphorsaurem Kali befördert. Vff. empfehlen danach folgendes Verfahren: 100 ccm diabetischen Harn bringt man in einen Kolben von 300—400 ccm Inhalt, setzt 2 g weinsaures Natronkali, 2 g phosphorsaures Kali (ob K_2HPO_4 oder KH_2PO_4 ist nicht angegeben), 10 g Hefe hinzu und bringt den Kolben in eine Temperatur von 30—34°; in 2—3 Stunden ist die Gärung beendet, falls die Menge des Zuckers nicht zu groß ist. Das Ende der Gärung erkennt man an der Absetzung der Hefe. Der Kolben ist durch einen Kork geschlossen, durch dessen Bohrung eine in eine Spitze ausgezogene Glasröhre geht.

In der abgegorenen Flüssigkeit kann man entweder a. den Alkohol oder b. die Differenz zwischen dem ursprünglichen spezifischen Gewichte und dem nach der Gärung bestimmen.

a. Die Bestimmung des Alkohols geschieht nach den Vffn. am einfachsten durch das GEISLER'sche Vaporimeter. Da dasselbe aber die Abwesenheit von Kohlensäure voraussetzt, welche in der vergorenen Flüssigkeit reichlich enthalten ist, so muß diese vorher entfernt werden; dadurch, daß man Ätzbaryt bis zur alkalischen Reaktion zusetzt und dann filtriert. Die Ablesung vom Vaporimeter, multipliziert mit dem Volum der Flüssigkeit nach der Gärung, ausgedrückt in Kubikzentimeter, multipliziert mit $\frac{19}{115}$, ergibt

den Zuckergehalt in Prozenten. Die Beleganalysen zeigen sehr gute Übereinstimmung. Statt Baryt zur Bindung der Kohlensäure zuzusetzen, kann man auch die Flüssigkeit destillieren und den Alkoholgehalt des Destillates bestimmen. Ein Defizit an Alkohol, gegenüber der nach der Formel $C_2H_5O_2 = 2CO_2 + 2(C_2H_5O_2)$ erfordernten Menge wurde in diesen Versuchen nicht beobachtet, während PASTEUR dasselbe zu 6 p. c. angiebt. Vermutlich wird in der Hefe, trotzdem sie gut ausgewaschen war, eine entsprechende Menge Alkohol zugeführt.

b. Bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes macht sich der Übelstand in sehr unangenehmer Weise bemerkbar, daß die Flüssigkeit sehr langsam filtriert. Die Vff. suchten denselben zuerst in der Weise zu beseitigen, daß sie zu dem vergorenen Harn abgemessene Volume Bleiacetat und Kaliumchromat zusetzten, welche einander genau entsprechen und dann filtrierten. Natürlich müssen dieselben Mengen Reagenzien auch dem Harn vor der Gärung zugesetzt und dann das spezifische Gewicht bestimmt werden. Dadurch wird die Methode etwas kompliziert, Vff. versuchten daher, ob die Filtration nicht ganz umgangen und in der von der Hefe abgegossenen Flüssigkeit das spezifische Gewicht direkt bestimmt werden könnte. Dies ist in der That möglich, sobald die Hefe sich gut abgesetzt hat. Von großer Wichtigkeit ist die genaue Einhaltung derselben Temperatur bei beiden Bestimmungen. Die Differenz der spezifischen Gewichte ergibt, mit 218 multipliziert, den Zuckergehalt. Fast zu derselben Zahl war MANASSEIN gelangt. Auch bei stark verdünnten Harnen ergibt dieses Verfahren sehr annähernd richtige Werte. (Pflüg. Arch. 28. 179; Med. C.-Bl. 21. 263—64. 14. April.)

H. Hager, Zur Prüfung des Copaivabalsams. Die von dem Vf. S. 251 mitgeteilte Prüfungsweise bezieht sich auf vier verschiedene, zu verschiedenen Zeiten bezogene Proben Maracaibosorten. Von GROTE in Braunschweig hatte Vf. einige südamerikanische Sorten und eine Maracaibosorte erhalten. Auf diese Sorten war die angegebene Prüfungsweise nicht anwendbar, denn sie lösten sich selbst nicht klar in absolutem Weingeist und Amylalkohol. Hier versuchte er die von GROTE entdeckte ammoniakalische Schaumprobe (für Perubalsam passend) anzuwenden. Zwei Vol. Äther werden nach der Mischung mit drei Vol. Ätzammon versetzt und durch 100 Schüttelschläge gemischt. Echter Balsam

liefert eine trübe bis milchige (bei fünf verschiedenen Maracaibosorten immer eine klare) Flüssigkeit ohne Schaum oder mit wenig Schaum, welcher in der Ruhe innerhalb fünf Minuten völlig verschwindet. Mit Colophon, Terpentin und ähnlichen Harzen verfälschter Balsam giebt nach 100 Schüttelschlägen eine klare oder fast klare Flüssigkeit mit Schaum, und dieser Schaum oder der bleibende Schaumring dauert länger denn $\frac{1}{2}$ Stunde. Wäre nach den 100 Schüttelschlägen die Mischung klar, und sie trüge nur einen geringen, innerhalb weniger Minuten verschwindenden Schaum, so müßte dieser Balsam vorläufig als ein ziemlich reiner angenommen werden. GROTE hält auch solchen Balsam für einen mit Colophon gefälschten, annehmend, daß reiner Balsam eine trübe Mischung geben muß. (Pharm. C.-H. 24. 141. 29. März.)

Kleine Mitteilungen.

Über die Wirkung des Regens, des Taus und des Besprengens auf die Pflanzen, von JULIUS WIESNER. Der Vf. führt an, daß es jedermann bekannt sei, welchen Einfluß das Bodenwasser auf das Gedeihen der Pflanze ausübt. Hingegen weiß man wenig sicheres über die Einwirkung von Regen, Tau und überhaupt des von außen den oberirdischen Pflanzenteilen zugeführten Wassers. Wohl ist die „Taufrische“ der Gewächse fast sprichwörtlich geworden; worin besteht aber die erfrischende Wirkung des Taus auf die Pflanze? Wirken Regen und Besprengung bloß als Waschmittel, um den Staub von den Blättern und Stengeln zu entfernen? Es ist schon durch die Bemühungen anderer Forscher festgestellt worden, daß abgeschnittene Blätter, welche man auf einige Stunden unter Wasser tauchte, rascher welken und vertrocknen, als unbenetzt gebliebene Blätter, obgleich erstere mehr Wasser enthalten als letztere, denn während des Untertauchens nehmen sie Wasser auf, oft 10–20 p. c. und mehr. Von dieser Thatsache ausgehend, sohen es dem Verfasser möglich, die oben genannten Fragen zu lösen, und stellte er sich zunächst die Frage: Wie verhalten sich Blätter, welche noch in Verbindung mit der Pflanze untergetaucht werden? Er erhielt dabei folgendes, sehr wichtiges Resultat. Wird ein solches Blatt, nachdem es mehrere Stunden unter Wasser stand, abgeschnitten, so welkt es gleichfalls schneller als ein unbenetzt gebliebenes; läßt man aber ein solches untergetaucht gewesenes Blatt an der Pflanze stehen, so bleibt es frisch und straff, wenn nur der Boden, in welchem die Pflanze wurzelt, feucht ist.

Daraus geht nun hervor, daß die Blätter von außen Wasser aufzunehmen befähigt sind (was indes schon von anderer Seite her bewiesen wurde), ferner, daß durch die Benetzung die Transpiration (Wasserverdunstung) der Blätter begünstigt und die Saftleitung beschleunigt wird. Denn würde den benetzt gewesenen Blättern nicht mehr Wasser zugeführt werden als den unbenetzt gebliebenen, so müßten die ersteren infolge der überstarken Transpiration welken oder verdorren. Diese starke Transpiration kann für die Pflanze nützlich oder schädlich sein, je nachdem sie von dem Boden her Wasser erhält oder nicht. Im ersten Falle kommt der Pflanze die Bodennahrung in vermehrter Menge zu, was auf sie nur günstig wirken kann; im letzten Falle wird sie welk oder geht unter Umständen zu Grunde.

Man wird aus diesen Wahrnehmungen die Regel ableiten können, daß ein Bespritzen der oberirdischen Pflanzenteile im allgemeinen nur dann nützlich für die Pflanze sein kann, wenn auch der Boden genügend feucht gehalten wird, sonst dürfte die Benetzung des Laubes der betreffenden Pflanze eher zum Schaden gereichen.

Um nun die Wirkung von Regen und Tau auf die Gewächse richtig beurteilen zu können, ist es noch notwendig, das Verhalten der Ober- und Unterseiten der Blätter bei der Benetzung mit Wasser kennen zu lernen. Durch genaue Versuche, auf die hier aber nicht näher eingegangen werden kann, läßt sich ermitteln, daß beide Blattseiten Wasser aufzunehmen befähigt sind, die untere aber gewöhnlich in weitaus reicherm Maße als die obere.

Nun vergegenwärtige man sich den Taufall. Bei schwachem Taufall sammelt sich das Wasser bloß an den Oberseiten der Blätter an, bei starker Betauung auch an der unteren. Im ersten Falle wird, solange die Blätter benetzt sind, die obere Blattseite der Pflanzen in der Verdunstung gehindert sein, aber dieser Schutz wird ein geringer sein, denn die Oberseite gebe im Vergleich zur Unterseite nur wenig dampfförmiges Wasser ab. Bei starkem Taufall wird aber die Transpiration sehr stark zurückgehalten werden. Diese Thatsachen waren bekannt. Allein was nach dem Verschwinden des Tauwassers geschieht, haben erst WIESNER's Untersuchungen gelehrt: nunmehr nimmt die Verdunstung und damit die ganze Saftbewegung zu, was für die Pflanze wegen gleichzeitiger Zufuhr der Bodennährstoffe um so günstiger ist, als nunmehr im vollen Tageslicht die Assimilation vor sich geht. Der Taufall wird sich also erst dann als be-

sonders nützlich für die Pflanze erweisen, wenn das auf den Blättern niedergeschlagene Wasser verdunstet ist, und sich nur in dem seltenen Falle als ungünstig erweisen, wenn der Boden zu trocken ist, um den verstärkten Saftstrom unterhalten zu können.

Die Wirkung des Regens wird im allgemeinen eine noch günstigere sein, da hierbei dem Boden stets reichlich Wasser zugeführt wird, so daß die nach dem Regen sich einstellende verstärkte Verdunstung wird unterhalten werden können. Bei schwachem Regenfall werden bloß die Oberseiten, bei starkem oft auch die Unterseiten des Laubes benetzt werden, was zu einer vermehrten direkten Wasseraufnahme und zu einer sehr beschleunigten Leitung des Wassers durch die Pflanze führt. Am kräftigsten wird der Regen auf welkende Pflanzen wirken. Bei solchen Gewächsen steht das Laub nicht flach, sondern es hängen entweder die Blätter schlaff herunter, oder es wölben sich dieselben nach oben an den Rändern aus; in beiden Fällen werden die das Wasser zu begierig aufnehmenden Unterseiten der Blätter mit den Regentropfen reichlich in Berührung kommen, das Laub nimmt unter diesen Umständen schnell Wasser auf, wird wieder straff und saftreich, und nach Verdunstung des Regenwassers stellt sich eine starke Transpiration und damit eine vermehrte Saftleitung ein. (Monatsbericht der Sektion für Obst-, Wein- und Gartenbau der k. k. mähr.-schles. landw. Ges.; Ind.-Bl. 20. 99—100.)

Über das oberbayrische Petroleum. Das Vorkommen von Petroleum in den bayrischen Alpen, speziell an der Ost- und Westseite des Tegernsees ist bereits seit Jahrhunderten bekannt, doch sind erst in neuester Zeit reguläre Bohrversuche angestellt worden. Über die Dauer und die Ergiebigkeit dieser Petroleumquellen liegen bis jetzt noch keine sicheren Ermittlungen vor, dagegen ist die Qualität des gewonnenen Öls im Vergleich zu der des in Ölheim erbohrten eine sehr günstige zu nennen. Während man nämlich in Ölheim aus den geringen Teufen nur ein schweres Rohöl von 0,850 spez. Gewicht, welches nur etwa 18 p. c. Brennöl zu liefern im stande ist, gewinnt, und erst in größeren Teufen leichteres, dem amerikanischen Rohpetroleum entsprechendes Rohöl zu erbohren hofft, ist hier das Umgekehrte der Fall. Aus der geringsten Teufe erhielt man ein sehr leichtes Öl von nur 0,811 spez. Gewicht, welches bei der Berührung mit einem brennenden Span sich sofort entzündet und langflammig mit nur sehr geringem Rückstand verbrennt. Das Öl ist von brauner Farbe mit grünem Schiller und riecht infolge der großen Massen von flüchtigen Bestandteilen außerordentlich stark. Es liefert, wenn man es vom Finger ablaufen läßt, in Abweichung von dem Ölheimer Rohpetroleum, einen langen Faden. Das Öl siedet bei 126° C., der Siedepunkt bleibt indessen nicht konstant, sondern steigt allmählich. Bei einer Steigerung der Temperatur auf 180° gingen 14 p. c. des Rohöls als wasserklare Flüssigkeit von nur 0,731 spez. Gewicht über, welche sehr leicht entzündlich war. Es ist dies vorzugsweise Naphta, ein sehr wertvolles und für die verschiedensten gewerblichen Zwecke verwendbares Produkt. Bei einer Temperatur bis zu 320° erhielt man 39 p. c. des Rohöls als eine schwach gelbliche Flüssigkeit von 0,768 spez. Gewicht, welches nicht sofort entzündlich und als Brennöl zu verwenden ist. Bei weiterer Steigerung der Temperatur erhielt man endlich zunächst 16 p. c. etwas dickeres, rötlich gelbes Schmieröl von 0,834 spez. Gewicht, sodann 25 p. c. stark paraffinhaltiges, in der Kälte erstarrendes Öl, aus welchem sich leicht Schmieröl und festes Paraffin gewinnen lassen. Sonach hat das Rohöl von Tegernsee den Vorzug eines großen Naphta- und Paraffingehaltes, welcher es dem pensylvanischen Rohöl gleichwertig oder gar mehrwertig macht. Es hat den Anschein, daß sich durch eine andere Führung der Destillation noch mehr als 39 p. c. Leuchtöl aus dem Rohpetroleum gewinnen lassen. Vor allen Dingen läßt sich das Tegernseer Petroleum überhaupt viel leichter destillieren, als das Öl aus der Lüneburger Haide, und wenn man die Schwierigkeiten kennt, welche die Destillation des Ölheimer Petroleums den dortigen Unternehmungen fortwährend bereitet, so wird man diesen Vorzug vollauf zu schätzen wissen. (Organ f. Öl- und Fetthandel 1882. Nr. 18.)

Über Stärkebildung aus Zucker, von JOSEF BÖHM. Im Jahre 1857 hat A. GRIS (Ann. des sc. nat. Bot. 8. 179) die Beobachtung publiziert, daß aus Chlorophyllkörnern die Stärke verschwindet, wenn die Pflanzen verdunkelt werden. Im Anschlusse an diese Beobachtung fand SACHS (Bot. Ztg. 1862. 365 und 1864. 289) weiter, daß in stärkefreien Chlorophyllkörnern von im Halbdunkel gezogenen Keimpflanzen und in entstärkten Chlorophyllkörnern sich Stärke bildet, resp. wieder bildet, wenn die Pflanzen dann während längerer Zeit dem vollen Tageslichte ausgesetzt werden. SACHS zog aus dieser Thatsache den nahe gelegenen Schluß, daß diese Stärke aus unmittelbar im Chlorophyllkörne erzeugter organischer Substanz stamme, und nannte sie autothone Stärke. Bezüglich des ersten Assimilationsproduktes der Kohlensäure sprach SACHS seine Ansicht mit folgenden Worten aus:

„Ich will mit diesen Worten nicht etwa gesagt haben, daß aus Kohlensäure und Wasser unter Elimination von Sauerstoff sogleich fertige Stärke sich bilde; es bleibt vielmehr die Möglichkeit offen, daß hier, innerhalb der Chlorophyllkörner, selbst eine Reihe von chemischen Umsetzungen eintritt; als das einzig Charakteristische bei dieser Annahme soll nur der Umstand hervorgehoben sein, daß hier der Prozeß mit anorganischen Stoffen beginnt und mit Erzeugung

von Stärke endigt, so daß man also die hier erzeugte Stärke als primitive, aus unorganischen Substanzen gebildete bezeichnen kann“ (Bot. Ztg. 1862. 371).

Von SACHS selbst wurde nur behauptet, daß die in den Chlorophyllkörnern auftretende Stärke nicht ein aus in diese eingewanderter organischer Substanz gebildetes, sondern ein direktes Assimilationsprodukt der Kohlensäure sei*; dies sei sie aber stets. „Man darf daher annehmen, daß die zu irgend einer Zeit im Chlorophyll enthaltene Stärke nur der noch nicht aufgelöste Überschufs der ganzen durch Assimilation gewonnenen Stärke ist“ „GODLEWSKI's Resultate widerlegen zugleich BÖHM's Annahme (Sitzber. der Wien. Akad. 1873), wonach die im Chlorophyll enthaltene Stärke nicht ein** Assimilationsprodukt sein soll, eine Annahme, die übrigens schon durch meine ersten Mitteilungen über die Frage hinreichend entkräftet war. GODLEWSKI's Versuche wurden mit Cotyledonen der Keimpflanzen von *Raphanus sativus* gemacht“ (Lehrbuch, 4. Aufl. 720).

SACHS' Beobachtung ist, selbst wenn der daraus gezogene Schluß richtig wäre, in ihrer Tragweite weit überschätzt worden***; daß nur grüne Zellen organische Baustoffe erzeugen, ist ja längst bekannt, und es scheint Vf. doch wohl selbstverständlich, daß dieselben in ihrem Erzeugungsorte selbst auftreten. Andererseits könnte aber ebenso aus dem abfälligen Nachweise, daß in Chlorophyllkörnern auch aus in dieselben eingewanderter organischer Substanz Stärke gebildet werde, nichts weiter gefolgert werden, als daß der protoplasmatische Träger des grünen Farbstoffes, der Chlorophor, wie Vf. ihn nannte, in dieser Beziehung nicht anders fungiere als irgend ein Stärkebildner†; die Richtigkeit unserer bisherigen Vorstellung über die Funktion des Chlorophylls würde dadurch nicht im mindesten in Frage gestellt. Daß aber in den Chlorophyllkörnern thatsächlich auch aus eingewanderter organischer Substanz Stärke gebildet werden könne, hat Vf. endgültig nachgewiesen in der Abhandlung über Stärkebildung in verdunkelten Blattteilen der Feuerbohne (Ber. Chem. Ges. 1877. 1804; Versuchsstationen. 1879. 23. 124.). Stärkebildung erfolgt aber, wie Vf. weiter berichten kann, nicht nur in verdunkelten Blattteilen; sie findet, und zwar in überreicher Menge, auch statt in ganz verdunkelten Primordialblättern, wenn das bezügliche Schwesterblatt (der frühzeitig entknospten) Keimpflanzen dem vollen Tageslichte ausgesetzt bleibt. Hierbei ist es gleichgültig, ob die Versuchsblätter vor dem Verdunkeln (es geschah dies durch Einführung derselben in Holzschachteln, welche für die Aufnahme der Blattteile in geeigneter Weise eingeschnitten wurden) bereits ergrünt oder noch chlorophylllos†† waren. In letzterem Falle war von zehn noch frischen Blättern nach sechs Wochen nur eines flach ausgebreitet; die übrigen waren nach rückwärts eingerollt und der oberseits kammartig hervorgetretene Mittelnerv wellenförmig geschlängelt.

Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, daß das Material für die Stärkebildung in den Chlorophyll- und Etiolinkörnern bei Lichtabschluß eingewanderter Zucker ist, und es liegt mindestens sehr nahe, anzunehmen, daß daraus auch in assimilierenden Chlorophyllkörnern die Stärke gebildet wird†††. Diese Ansicht wurde seit jeher von französischen Forschern deutschen Autoren gegenüber vertreten, jedoch nicht auf Grundlage diesbezüglicher direkter Beobachtungen,

*In der 4. Auflage des Lehrbuches der Botanik (1874) heisst es allerdings auf S. 720: „Entsprechend der von mir aufgestellten Theorie, daß die unter Lichteinfluss in den Chlorophyllkörnern entstehende Stärke das erste Assimilationsprodukt ist . . .“.

**Sollte wohl heißen: nicht immer ein . . .

***So wird z. B. in der Bot. Ztg. 1877 553 und 554 der Satz: „daß die Stärke, welche sich in den Chlorophyllkörnern stärkefreier Pflanzen bei Beleuchtung bildet, ein direktes Assimilationsprodukt sei, als vielleicht der erste der ganzen Ernährungsphysiologie“ erklärt.

†In Zellen mit normalen Chlorophyll- und Etiolinkörnern findet sich außerhalb dieser nie Stärke.

††Bezüglich des Stärkegehaltes der Etiolinkörner schrieb SACHS in der Bot. Ztg. 1862. 368: „Ich nehme keinen Anstand, die Überzeugung auszusprechen, daß die im Finstern entstandenen gelben Chlorophyllkörner keine Stärke enthalten. Ich lege auf dieses Resultat ein so großes Gewicht, weil auf ihm vorzugsweise die unten zu nennenden Folgerungen beruhen, und weil die hier genannte Thatsache die Basis für die weitere Untersuchung ist“.

†††In dem 1. Bande seiner Pflanzenphysiologie sagt PREFFER S. 195 und 196: „Als das zunächst entstehende Produkt der Kohlensäureassimilation wurde die Stärke von SACHS (1862) angesprochen“. „Sollte nun in konkreten Fällen Stärke unabhängig von der Kohlensäureassimilation in präformierten Chlorophyllkörnern entstehen, so wird sie deshalb doch nach wie vor Produkt dieser Assimilation überall da sein, wo ihre Entstehung als Funktion der Kohlensäurezerersetzung sich in zweifelloser Weise darthun läßt. So folgert BÖHM freilich nicht, der, weil er den Nachweis geführt zu haben glaubt, daß Stärke an den Chlorophyllkörnern der Primordialblätter der Feuerbohne auch durch Stoffmetamorphose zugeleiteter organischer Banstoffe ihren Ursprung nehme, diesen Körper überhaupt als ein durch diesen Prozeß der Kohlenstoffassimilation entstehendes Produkt beseitigt zu haben glaubt. Obgleich es nun durchaus nicht überraschen

sondern offenbar infolge der von vornherein sehr großen Unwahrscheinlichkeit, daß der aus Kohlensäure abgespalte Kohlenstoff sich sofort mit Wasser zu organisierten Körpern verbinde, welche zudem, nach der damals unbezweifelten Ansicht, durch Intussusception wachsen sollten. Eine tatsächliche Grundlage für den Schluß, daß das Material für die Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern stets zunächst Glykose sei, wurde erst durch den vom Vf. erbrachten Nachweis der Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern der Feuerbohne bei Lichtausschluß geschaffen.

Der Zucker, aus welchem bei des Vf.s Versuchen in verdunkelten Blättern Stärke gebildet wurde, ist selbstverständlich in dieselben eingewandert. Es lag nun nahe, zu untersuchen, ob in Chlorophyll- und Etiolinkörnern, sowie in anderen Zellen Stärke sich nicht auch aus künstlich von außen zugeführtem Zucker bilden könne. Dies ist nun tatsächlich der Fall. Sowohl in entstärkten als in vergeilten Blättern, sowie in Stiel- und Stengelstücken von *Phaseolus multiflorus* erscheint bisweilen schon nach 24 Stunden Stärke, wenn dieselben auf Zuckerlösung gelegt, resp. mit den Enden darin eingetaucht werden. Dabei ist es gleichgültig, ob Rohr- oder Stärkezucker verwendet wird. Die Stärkemenge jedoch, welche endlich gebildet wird, ist bedingt durch die Konzentration der Zuckerlösung.

In unverletzten Blättern erfolgt auf einer diluierten Lösung die Stärkebildung nicht selten früher, als auf einer konzentrierten. Es ist dies offenbar durch osmotische Ursachen bedingt. Selbst auf einer nur $\frac{1}{4}$ prozentigen Lösung sind die Zellen in der Nähe von Schnitträndern und längs der durchschnittenen Rippen nach eintägiger Versuchsdauer oft stärkerreicher, als auf einer konzentrierten. Nach acht- bis vierzehntägiger Versuchsdauer jedoch werden selbst die auf ein- bis fünfprozentiger Lösung gelegenen Blätter (nach geeigneter Vorbehandlung) in Jodtinktur nur stellenweise violett, während die auf zwanzigprozentiger Lösung gelegenen meist größtenteils ebenso starkereich sind, wie andere Blätter, welche mehrere Stunden hindurch in fünf Prozent kohlen säurehaltiger Luft dem vollen Tageslichte ausgesetzt waren*.

Temperaturunterschiede zwischen 10 und 20°C. bedingen in dieser Beziehung keine bemerkenswerte Differenz. Ja, selbst Blätter, welche bei einer Temperatur von nur 7 bis 7,5°C. drei bis vier Wochen oder länger auf einer zwanzigprozentigen Zuckerlösung gelegen waren, wurden (nach Behandlung mit Alkohol, Kalilauge und Essigsäure) in Jodtinktur oft intensiv violett. Es ist diese Tatsache vielleicht deshalb nicht ohne Interesse, weil in fünf Prozent kohlen säurehaltigem Wasserstoffgase, wie man sich mittels einer Phosphorkugel leicht überzeugen kann (während des Winters), in direktem Sonnenlichte selbst bei einer Temperatur von 8°C. noch kein Sauerstoff abgeschieden wird. Eine nachweisbare Stärkemenge wurde auch bei 10 bis 12°C. nach achtstündiger Besonnung nicht gebildet. Das Temperaturminimum für das Wachstum liegt nach WIESNER (Elemente der Anat. und Physiol. der Pflanzen 237) bei 6,8°C.

könnte, wenn ein so häufig im Stoffwechsel gebildeter Körper auch in den aus dem Protoplasma differenzierten Chlorophyllkörnern aus Glykose, Öl oder sonstigen plastischen Stoffen seinen Ursprung nähme, so fehlen doch bis dahin sichere Beweise für eine derartige, von der Kohlenstoff-assimilation direkt unabhängige Entstehung von Stärke in den Chlorophyllkörnern, denn in BÖHM's Arbeit, welche eine derartige Stärkebildung wieder behauptet, ist eine zum Beweise genügende kritische Versuchsanstellung nicht zu finden“. Von der Unrichtigkeit seiner weiteren Behauptung, daß von Vf. „in früheren Mitteilungen die beim Bildungsprozesse durch Umhüllung in Chlorophyllkörner eingeschlossene Stärkekörner in unbegreiflicher Weise mit autochthon entstandenen konfundiert worden waren“, wird sich PFEFFER, wenn er diese Mitteilungen liest, wohl ohne weitere Aufklärung überzeugen.

*Bei diesem Anlasse kann Vf. nicht umhin, noch einmal zu betonen, daß Versuche über die Schnelligkeit der Stärkebildung in kohlen säurehaltiger Luft mit Keimpflanzen ölhaltiger Samen, z. B. *Raphanus*, *Lepidium* und *Linum* nichts beweisen. Kultiviert man die Pflanzen im Halbdunkel oder bei voller Beleuchtung über Kalilauge, bis die Reservestoffe völlig aufgezehrt sind, so sind die Chlorophyllkörner derselben meist dauernd unfähig, in kohlen säurehaltiger Luft Stärke zu bilden. Werden die Versuche jedoch mit jüngeren Pflanzen gemacht, so kann die sodann in den Chlorophyllkörnern gefundene Stärke aus noch vorhanden gewesenen organischen Stoffen gebildet worden sein. Ebenso war die Stärke, welche in entstärkten Chlorophyllbändern von *Spirogyra* in gewöhnlichem Wasser bei hinreichender Beleuchtung schon nach fünf Minuten beobachtet wurde, sicher kein direktes Assimilationsprodukt. Weiter erlaubt sich Vf. zu bemerken, daß die Unrichtigkeit der früher häufig vertretenen Ansicht, Kohlensäure werde auch durch die Wurzeln aufgenommen, von ihm nachgewiesen wurde (Sitzb. d. Wien. Akademie 1876. 1. Abt. 73. 63 u. 64); MOLL hat seine Versuche mit nur geringen Modifikationen bloß wiederholt (Arbeiten des botan. Inst. in Würzburg 1878. 2. 105). Übrigens haben, wie Vf. dies schon anderwärts hervorgehoben, derartige Versuche ihre Bedeutung vollständig verloren, seitdem wir durch v. HÖHNEL (1877) die geringe Tension der Luft in den Gefäßen des saftleitenden Holzes kennen gelernt haben, da sich ihre Resultate, und zwar ganz allgemein, mit absoluter Sicherheit voraussagen lassen. Vergl. u. a. PFEFFER, Pflanzenphysiol. 1. 191. 192 und 201.

Bei einer Versuchsreihe im Keller (Temp. = 10°C.) auf zwanzigprozentiger, nach je zehn Tagen gewechselter Rohrzuckerlösung erhielten sich die Blätter teilweise volle sechs Wochen frisch; die Mehrzahl wurde von Pilzen getötet. Viel früher geschah dies auf Traubenzucker. Auf letzterem erschlaffen die Blätter unter allen Umständen viel stärker als auf Rohrzucker. An Querschnitten durch völlig erschlaffte (aber nicht verpilzte) Partien überzeugt man sich leicht, daß oft wohl alle Zellen, bisweilen auch die der Epidermis nicht ausgenommen, mit Stärke erfüllt sind, daß aber nur ein Teil derselben plasmolytisch ist.

Bereits im Jahre 1857 hat Vf. mittels der jetzt allgemein üblichen Methode nachgewiesen, daß es, entgegen der früheren Ansicht, nur wenige Pflanzen giebt, deren Chlorophyllkörner stets stärkefrei sind. Nach Vf.'s damaligen Erfahrungen waren dies die untersuchten Arten von *Allium* (mit Einschluss der Spaltöffnungszellen), *Asphodelus luteus*, *Orchis militaris* und *Lactuca sativa*. Die *Allium*- und *Asphodelus*blätter wurden unmittelbar vor jeder Untersuchung frisch abgeschnitten; die Salatblätter kaufte Vf. auf dem Gemüsemarkte. Die Ergebnisse seiner Versuche veranlaßten ihn zu folgender Bemerkung:

„Obgleich nun zwischen diesen beiden Arten von Chlorophyllkörnern, den amyllumhaltigen und den amyllumlosen, keine scharfe Grenze besteht, sondern dieselben in ununterbrochener Reihenfolge ineinander übergehen, ja selbst bei verschiedenen Individuen derselben Spezies nicht konstant sind, sondern von unbekannten, vielleicht zufälligen äußeren Verhältnissen, in denen sie sich befinden, abhängen, so glaubt Vf. dennoch, daß auch in dieser Beziehung ein ganz bestimmtes Gesetz bestehe“. Der Gedanke, daß dieser Befund durch Entstärkung infolge von Lichtmangel bedingt sein konnte, wäre wohl nahegelegen gewesen, ist Vf. aber nicht eingefallen. Später, als ihm die Beobachtung von A. GRIS bekannt worden war, fand er bei wiederholter Untersuchung, daß die Chlorophyllkörner frisch abgeschnittener Salatblätter stets Stärke enthalten und daß vom Markte geholten Blättern, deren eine Hälfte ganz stärkefrei war, die andere Hälfte nach entsprechender Vorbehandlung in Jodtinktur ganz schwarz wurde, wenn dieselbe früher unter einer Glasglocke in kohlenensäurehaltiger Luft einige Stunden dem vollen Tageslichte ausgesetzt worden waren. Die Chlorophyllkörner des Mesophylls von *Allium* (hier auch die der Schließzellen) und von *Asphodelus* hingegen bleiben auch nach tagelanger Insolation in beiläufig fünf Prozent kohlenensäurehaltiger Luft (GODLEWSKI, Arbeiten des bot. Inst. in Würzburg. 1. 369) vollkommen stärkefrei. So wie die Blätter von *Allium* und *Asphodelus* verhalten sich auch die von *Galanthus nivalis*, *Hyacinthus orientalis* und *Ornithogalum umbellatum*. Auch in den Chlorophyllkörnern des Mesophylls von *Iris germanica* fand Vf. nie Stärke, selbst wenn die tagsüber besonnenen Blätter erst Abends in Weingeist gelöst wurden; in kohlenensäurereicher Luft hingegen wurden sie häufig, aber bei weitem nicht immer stärkehaltig.

(Schluß folgt.)

Inhalt: Antweiler, und P. Breitenbend, Best. des Zuckers im diabet. Harn durch Gärung 315. — Böhm, J., Stärkebildung aus Zucker 317. — Brautlecht, J., Mikroskop. Unters. von Flüssigkeiten auf organisierte Bestandteile 314. — Cazeneuve, P., Chlornitrocampher 307. — Colson, A., Aromat. Tribromhydrin 307. — Forcand, de, Neutralisation der Glykolsäuren durch Basen 306. — Goldschmiedt, G., Destillationsprodukte des p-oxybenzoesauren Kalkes 307. — Grimaux, E., Phenolchinolin 309. — Hager, H., Prüfung des Wismutsubnitrat 313; Prüfung des Copalvabalsams 315. — Hanriot, Derivate des Strychnins 309. — Hoogewerff, S., und W. A. van Dorp, Lepidin 310; Cyanin des Chinolins 311. — Jackson, E., Nachw. von Titan 314. — Kretschy, M., Oxydation von Kynurin und Kynurensäure 308. — Macarthur, R., Bestimm. von Zink als Schwefelzink 313. — Maly, R., und Fr. Emich, Verh. der Gallensäuren zu Eiweiß und Peptonen 312. — Petroleum in Bayern 317. — Reverdin, F., Resorcin und Phenoresorcin 312. — Stolba, Fr., Bestimm. der Oxalate der Ceritmetalle 312. — Wiesner, J., Wirkung des Regens, des Thaues, des Besprengens auf die Pflanzen 316. — Wroblewsky, S., und K. Olaszewski, Flüssiger Sauerstoff und Stickstoff und fester Schwefelkohlenstoff und Alkohol 305. — Zeisel, S., Colchicin und Colchicin 308.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

M Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Werner Siemens, Über das Leuchten der Flamme. Das Licht, welches von verbrennenden Gasen ausgeht, die mit heller Flamme leuchten, ist bekanntlich eine sekundäre Erscheinung. Es sind die durch die hohe Temperatur der Verbrennung ausgeschiedenen und zum Glühen gebrachten festen oder auch flüssigen, in der Flamme suspendierten Bestandteile, von denen die hellen Lichtstrahlen ausgehen. Gase, welche keine festen oder flüssigen Bestandteile beim Glühen ausscheiden oder durch den Verbrennungsvorgang erzeugen, verbrennen durchgehends mit einer relativ schwach leuchtenden Flamme von bläulicher, aber je nach der verbrennenden Gasart verschiedener Farbe. Man pflegt die Ursache dieses Leuchtens einfach damit zu erklären, daß das durch die Verbrennung hoch erhitzte Gas selbst glühe. Betrachtungen über die Lichtemission der Sonne, die sich an die Sonnentheorie von C. WILHELM SIEMENS anknüpfen, und gelegentliche Beobachtungen ließen es dem Verf. unwahrscheinlich erscheinen, daß erhitzte Gase selbst leuchten, und er beschloß, darüber einige Versuche anzustellen. Sollten die Versuche einen entscheidenden Charakter erhalten, so mußten sie bei Temperaturen angestellt werden, welche höher waren, als diejenige, welche durch die leuchtende Verbrennung erzeugt wird. Er überzeugte sich bald, daß aus diesem, sowie aus anderen Gründen im Laboratorium anzustellende Versuche kaum ein befriedigendes Ergebnis erwarten ließen. Dagegen schienen die großen, mit Schmelgas geheizten Regenerativöfen der Glasfabrik von FRIEDR. SIEMENS in Dresden vorzüglich zur Anstellung solcher Versuche geeignet. Mit einem solchen Ofen wurde von Letzterem ein Versuch angestellt und obige Erwartung in vollem Maße bestätigt. Es wurde ein zur Hartglasfabrikation dienender Regenerativofen verwendet, der in einem abgesonderten Raume stand, welcher in der Nacht vollkommen dunkel zu machen war. Der Ofen hatte eine rechteckige Herdsohle von ca. $2\frac{1}{2}$ m Länge und $1\frac{1}{2}$ m Breite und eine größte Höhe des Ofenraumes von ca. 160 cm. In der Mitte jeder der langen Seiten des Ofens befanden sich gegenüberstehende Öffnungen, welche einen freien Durchblick durch den Ofenraum gestatteten. Der Ofen konnte mit Leichtigkeit so hoch erhitzt werden, als die aus besonders feuerfesten Steinen gebildeten Ofenwände gestatteten. Es ist dies die Stahlschmelzhitze, welche zwischen 1500 und 2000°C. beträgt. War diese Temperatur erreicht und wurde darauf der weitere Zutritt von Gas und Luft zum Ofen abgestellt, so erhielten die heißen Wände des Ofens die Temperatur des Inneren längere Zeit auf einer ziemlich gleichen Höhe, wenn jeder Luftwechsel verhindert wurde. Vor die Ofenöffnungen wurde nun eine Reihe von gut bernensten Schirmen aufgestellt, mit einer zentralen Öffnung, welche einen Durchblick durch den heißen Ofen gestattete, ohne daß von den Ofenwänden ausgehende Strahlen das Auge treffen konnten. Nachdem der Ofen überall vollständig abgedichtet und alles Licht aus dem Raume entfernt war, so daß vollständige Finsternis in demselben herrschte, ergab sich, daß von der hoch erhitzten Luft im Ofen nicht der geringste, dem Auge bemerkliche Lichtschein ausging. Wurde eine leuchtende Flamme in den Raum gebracht, so genügten schon die durch dieselbe erzeugten Reflexe, das Gesichtsfeld schwach zu

erleuchten. Zum Gelingen des Versuches war es notwendig, im Ofen jede Verbrennung zu beseitigen und so lange zu warten, bis die Ofenluft möglichst staubfrei war. Jede Flamme im Ofen, auch wenn sie scheinbar nicht bis in die Gesichtslinie reichte, und die geringste Staubmenge in demselben erhellten das Gesichtsfeld.

Als Resultat dieser Versuche mußte angenommen werden, daß die bisherige Anschauung, daß hoch erhitzte Gase selbst leuchten, nicht richtig ist. In dem Ofen befanden sich die Produkte der früheren Verbrennung, gemischt mit atmosphärischer Luft, also Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Wasserdampf. Wenn auch nur eines dieser Gase selbstleuchtend wäre, so müßte das Gesichtsfeld stets erhellt gewesen sein. Sind die Gase aber nicht selbstleuchtend bei der Verbrennungstemperatur, so kann das schwache Licht, welches die Flamme verbrennender Gase zeigt, die keine festen oder flüssigen Bestandteile ausscheiden, nicht als Glüherscheinung der erhitzten Verbrennungsprodukte erklärt werden. Es erschien dann auch wahrscheinlich, daß erhitzte Gase ebenso wenig Wärme als Lichtstrahlen aussenden würden. Versuche, welche zu diesem Zwecke angestellt wurden, haben indessen diese Erwartung nicht bestätigt, indem man mit einer sehr empfindlichen Thermosäule eine Wärmestrahlung erhitzter Gase nachweisen konnte, welche allerdings im Vergleiche zu derjenigen, welche von gleich heißen festen Körpern ausgeht, nur sehr klein ist. Es liegt nahe, zu fragen, ob nicht die Lichtausstrahlung heißer Gase in ähnlicher Weise wie die Wärmestrahlung nur außerordentlich schwach und dadurch leicht zu übersehen wäre, wenn die Temperatur nicht sehr hoch ist. Diese Möglichkeit muß allerdings zugegeben werden, und es ist sehr wünschenswert, daß die Versuche bei noch weit höheren Temperaturen und mit schärferen Hilfsmitteln wiederholt werden, um die Temperaturgrenze festzustellen, bei welcher erhitzte Gase unzweifelhaft selbstglühend werden. Die Thatsache, daß Gase bei einer Temperatur von mehr als 1500°C . noch nicht leuchten, beweist jedoch, daß das Glühen der Flamme nicht als Selbstglühen der Verbrennungsprodukte zu erklären ist. Dafür spricht auch schon die Betrachtung der Flamme selbst. Wenn man für schnellere Mischung der zur Verbrennung gelangenden Gase sorgt, so wird die Flamme kürzer, weil der Verbrennungsprozeß schneller verläuft, und gleichzeitig heißer, weil weniger kalte Luft mit den verbrennenden Gasen gemischt wird. In gleicher Weise wird die Flamme verkürzt und heißer, wenn die Gase vor der Verbrennung stark vorgewärmt werden. Da die aufsteigenden Verbrennungsprodukte noch einige Zeit die Temperatur der Flamme nahezu beibehalten, so müßte ein umgekehrtes Verhalten stattfinden, wenn die Gase selbstleuchtend wären. Das Leuchten der Flamme hört aber in einer scharfen Begrenzungslinie über derselben auf und fällt offenbar mit der Vollendung der chemischen Aktion zusammen. Es muß mithin diese selbst und nicht die durch dieselbe erzeugte Erhitzung der Verbrennungsprodukte die Ursache des Leuchtens sein. Nimmt man an, daß die Gasmoleküle mit einer Ätherhülle umgeben sind, so muß bei der chemischen Verbindung zweier oder mehrerer solcher Moleküle auch eine veränderte Lagerung der Ätherhüllen derselben eintreten. Die hierdurch bedingte Bewegung der Äthertheilchen muß sich durch Schwingungen ausgleichen, welche die Ausgangspunkte der Licht- und Wärmewellenzüge bilden können. In ganz ähnlicher Weise kann man sich die Lichterscheinung vorstellen, welche stets auftritt, wenn ein elektrischer Strom durch Gase fortgeleitet wird. Wie Vf. schon vor längerer Zeit bei der Beschreibung des Ozonapparates (Pogg. Ann. 102. 66) auseinandergesetzt hat, werden alle Gase Leiter der Elektrizität, wenn das ihnen zustehende, vom Vf. so bezeichnete *Polarisationsmaximum* überschritten wird. Es besagt dies, daß das Dielektrikum nur eine von seiner Natur, d. i. bei Gasen von ihrer Dichtigkeit abhängige Menge Elektrizität zu übertragen vermag, und daß bei größerer Steigerung der Potentialdifferenz der Vorgang der Fortleitung der Elektrizität durch das Dielektrikum eintritt. Verhindert man beim Luftkondensator die Funkenbildung wie beim Ozonapparate durch eine zwischen die Kollektorplatten eingeschobene Glas- oder Glimmerplatte, so tritt in der Luftschicht bei Überschreitung einer bestimmten, vom Abstände der Platten und der Dichtigkeit des Gases abhängigen Spannungsdifferenz eine Glüherscheinung in der ganzen Gasmenge ein, welche sich bei der Entladung des Kondensators wiederholt. Es ist dann für diese Potentialdifferenz das Gas ein Leiter der Elektrizität geworden, und das Dielektrikum des Kondensators besteht jetzt nur noch aus der Glas- und Glimmerplatte, welche ein weit höheres *Polarisationsmaximum* hat, also erst viel später leitend wird, wie das Gas. Da der durch Gas geleitete Strom stets mit chemischer Aktion verbunden zu sein scheint, so könnte man sich die Glüherscheinung in ähnlicher Weise wie bei der Flamme durch oszillierende Umlagerung der Ätherhüllen der Gasmoleküle, durch welche der Übergang der Elektrizität vermittelt wird, erklären. Es wäre dann das Flammenlicht mit demselben Rechte elektrisches Licht zu nennen, wie das Licht der Ozonröhre oder der GEISSLER'schen Röhre, welche sich von ersterer prinzipiell nur dadurch unterscheidet, daß sie ein Dielektrikum von äußerst geringem *Polarisationsmaximum* enthält. Für diese Übereinstimmung der Ursache des

Leuchtens der Flamme und der von elektrischen Strömen durchflossenen Gase spricht auch die Gleichartigkeit der Flammehrscheinung in Stärke und Lichtfarbe. (Sitzungs-Ber. d. K. Akad. d. Wiss. 1882. 961—65.)

W. Hittorf, *Bemerkungen zu dem vorstehenden Aufsätze von W. Siemens „Über das Leuchten der Flamme“*. Die wichtige Thatsache, welche W. SIEMENS in dem vorstehenden Aufsätze veröffentlicht, daß die gewöhnlichen Gase in der Temperatur der Stahlschmelzhitze noch keine vom Auge erkennbare Lichtentwicklung geben, wenn sie bloß erhitzt und nicht gleichzeitig in der Verbrennung begriffen sind, findet sich bereits ausführlich in des Vf.'s dritten Mitteilung über die Elektrizitätsleitung der Gase (WIED. Ann. 7. 587—591) beschrieben und gewürdigt. Er erkannte dieses Verhalten zuerst, als er durch diese Gase bei Dichten, denen Druckverhältnisse größer als 15 mm Quecksilber entsprechen, mittels dicker (4 mm) Platinelektroden, welche im Abstände von 20—30 mm voneinander sich befanden, den Strom seiner damals aus 1600 Elementen bestehenden Tauchbatterie ohne Einschaltung eines Widerstandes leitete.

„Unmittelbar nach Schluß der Kette,“ heißt es daselbst (p. 589), „traten noch das gelbrote Licht am positiven Pole, der dunkle Raum und das blaue Glimmlicht am negativen auf. In dem Maße, als beide Platinmassen sich erhitzen, verschwanden diese Lichter bald vollständig, wenn die Spannkraft mehr als 15 mm betrug. Die Luftschicht, welche die auf die Länge von 10 mm weißglühende Kathode umgibt, erscheint dem Auge ganz dunkel, besitzt also noch kein Emissionsvermögen. Und doch muß ihre Temperatur sehr hoch sein, da sie trotz ihrer geringen Masse das schwerflüssige Metall am unteren Ende zum Schmelzen bringt und dünnere Drähte desselben wie Wachs abtropfen läßt.“

Seitdem hat er den schönen Versuch bei noch höheren Temperaturen mit demselben Erfolge wiederholt, nachdem er sich durch Vermittlung der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. aus der berühmten Platinschmelze von MATTHEW in London zwei prismatische Stäbchen aus reinem geschmolzenem Iridium verschafft hatte. Ihr Querschnitt ist ein gleichseitiges Dreieck von 3 mm Seite, und ihre Länge beträgt 6 cm. Sie wurden in dicke Messingdrähte befestigt und in einer 6 cm weiten Glasröhre aufgestellt. Indem Vf. seine seitdem auf 2400 Elemente vergrößerte Taucherbatterie in Reihen von 400, 600 und 800 Elementen teilte und, um den inneren Widerstand zu verringern, je sechs, vier und drei dieser Reihen nebeneinander benutzte, erhielt er in den dichteren Gasen stärkere stetige Ströme wie früher. Er erreichte mit diesen Kombinationen der Elemente diejenigen Intensitäten, bei denen die Wärmeentwicklung nicht mehr in den Gasschichten um die Kathode, sondern in denjenigen um die Anode die stärkere ist. Das Ende der weißglühenden Iridiumanode kam nämlich zum Schmelzen, während die weißglühende Kathode ihre scharfen Kanten behielt. Hier waren die Gase (Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd) auf der ganzen Strombahn überall dunkel. Die beiden weißglühenden Iridiumstäbchen bieten in dieser absolut dunklen Umgebung einen eigentümlich befremdlichen Anblick, da man so gewohnt ist, nur durch leuchtende Flammengase feste oder flüssige Körper auf hoher Temperatur zu sehen, und der benutzte Strom von etwa einem AMPERE Stärke die dünnen Kupferdrähte, welche zur Zuleitung dienen, nicht merklich erwärmt. Kohle ist für diesen Versuch ungeeignet, weil sie bläulich gefärbten Dampf giebt, der das SWAN'sche Spektrum sehr schön zeigt.

Durch besondere Versuche hat sich Vf. auch überzeugt, daß alle Gase, welche diese hohen Wärmezustände angenommen haben, gute Leiter der Elektrizität bei der schwächsten Spannungsdifferenz sind, und daß sie beim Durchgange des Stromes nicht mehr, Spektra der ersten Ordnung geben. Es ist hier die Temperatur erreicht, in welcher diese von PLÜCKER und Vf. früher beschriebenen Spektra unmöglich werden. Bedeutend höher und gegenwärtig nur mittels der momentanen Entladungsströme des Kondensators erreichbar ist diejenige Temperatur, in welcher die nichtmetallischen Gase ihr Linienspektrum (Spektrum zweiter Ordnung) geben.

Vf. ist gegenwärtig mit der Zusammenstellung und Redaktion seiner sehr ausgedehnten Versuche über die Elektrizitätsleitung der Gase beschäftigt und hofft, bald seine vierte und letzte Mitteilung veröffentlichen zu können. Mittels der stetigen Ströme der galvanischen Kette konnte er leicht feststellen, daß die leuchtenden Gase in GEISSLER'schen Röhren eine niedrige Temperatur besitzen, daß daher dieses Leuchten nicht als ein Glühen, sondern als ein Phosphorescieren betrachtet werden muß (WIED. Ann. 7. 575). Bekanntlich gelangte E. WIEDEMANN auf einem anderen Wege zu dieser Thatsache (WIED. Ann. 6. 298) und besitzt bezüglich der Veröffentlichung die Priorität vor dem Vf. Die Stetigkeit des Stromes gestattete auch den Nachweis, daß diesen leuchtenden Gasen die Absorptionsfähigkeit für die Strahlen, welche sie aussenden, abgeht, daß sie also anders, als die in den Flammen leuchtend gewordenen Metaldämpfe nach KIRCHHOFF's glänzender Entdeckung sich verhalten.

Der Phosphoreszenzcharakter des meist blauen Lichtes, welches die gewöhnlichen

Flammengase aussenden, wurde ausdrücklich von dem Vf. hergehoben. „Das Licht unserer gewöhnlichen Flammen,“ heisst es, „welche keine festen Theilchen enthalten, ist noch nicht durch die Temperatur, sondern durch den chemischen Prozess bedingt und mufs als Phosphoreszenzlicht betrachtet werden. Denn haben dieselben Gase die Temperatur der Flammen angenommen, ohne in dem chemischen Prozesse begriffen zu sein, so strahlen sie noch kein vom Auge wahrnehmbares Licht aus. Davon kann man sich überzeugen, wenn man in den heissesten Teil der Flamme, welche die BUNSEN'sche Lampe mit ganz geöffnetem Schieber giebt, einen an beiden Enden offenen, aus möglichst dünnem Platinblech gerollten Cylinder von kleinem Durchmesser horizontal aufhängt und, um die Strahlen des glühenden Metalls vom Auge abzuhalten, durch eine enge Röhre nach der Achse des Cylinders im dunklen Zimmer blickt. Das Gas innerhalb der Röhre erscheint dem Auge dunkel und verschieden von demjenigen der leuchtenden Flamme. Dasselbe Resultat geben die Gase, welche sich im Innern einer durch Kohlenfeuer weifs glühend gemachten Röhre befinden. Ein späterer Paragraph wird ausserdem darthun, dafs das elektrische Verhalten der Flammengase verschieden ist von demjenigen, welches dieselben Gase in derselben Temperatur zeigen, wenn sie nicht im chemischen Prozesse begriffen sind. Diese Verhältnisse stehen mit dem Satze, dafs alle Körper bei derselben Temperatur Licht von derselben Wellenlänge auszustrahlen beginnen, nicht im Widerspruche. Die gewöhnlichen Gase besitzen bei diesen Temperaturen noch kein merkliches Absorptionsvermögen und können daher nach KIRCHHOFF's Satze auch kein solches Emissionsvermögen haben.“

Bezüglich aller dieser Thatfachen und Schlüsse nimmt der Vf. die Priorität vor W. SIEMENS in Anspruch. Vor kurzem hat er aber gefunden, dafs er nicht der erste gewesen ist, der diese richtige Auffassung über das Licht der Flammengase gehabt hat. MELLONI abstrahierte nämlich dieselbe schon aus DRAPER's Versuchen über die Erzeugung von Licht und Wärme und sprach sie in dem Aufsätze: „Über die Strahlungen glühender Körper und über die Elementarfarben des Spektrums“ aus (Pogg. Ann. 75. 62).

„Einige ausgezeichnete Physiker,“ heisst es, „unter anderen BIOT, nehmen an, das zuerst von glühenden Körpern entstandene Licht sei von letzterer (nämlich blauer) Farbe, und sie erklären dies nach den Prinzipien einer jetzt fast allgemein verlassen Theorie. Wir werden gegenwärtig sehen, was wahrscheinlich die Ursache der verschiedenen Farben sei, die aus phosphorescirenden und in chemische Verbindung tretenden Körpern entstehen. Wir wollen blofs bemerken, dafs die von BIOT erwähnte Farbe bei Flammen vorkommt: und dafs diese Fälle von Verbrennung, als zur Klasse der chemischen Verbindung gehörend, sorgfältig unterschieden werden müssen von dem Glühen im eigentlichen Sinne, welches, wie schon gesagt, unmittelbar und lediglich aus einer Temperaturerhöhung im Körper entspringt und immer mit einem roten Lichte anfängt.“

MELLONI gab keinen experimentellen Beweis für seine Behauptung, und dies wird wohl der Grund sein, dafs sie so vollständig in den heutigen Lehrbüchern der Physik und der Chemie unbeachtet geblieben ist. Aber auch bezüglich des experimentellen Beweises hat Vf. einen Vorgänger. In dem physikalischen Teile der vierten Auflage des Handbuches der Chemie von L. GMELIN, dieser Fundgrube für alte, vergessene Thatfachen, findet sich p. 163 unter der Überschrift: „Lichterzeugung durch Wärme“ folgender Satz: „Alle Körper werden bei derselben Temperatur glühend, nur Luft scheint nach WEDGWOOD's Versuchen einer höheren Temperatur zum Glühen zu bedürfen“. Da ein Citat zu dieser Angabe fehlt, mufste Vf. die alte Litteratur durchsehen und fand in GREN's Journal der Physik 8. 97 einen Auszug aus der Arbeit von TH. WEDGWOOD, welche in den Phil. Transactions 1792 enthalten ist.

WEDGWOOD zeigte in folgender einfachen und hübschen Weise, dafs die Luft in der Temperatur der Glühhitze noch nicht leuchtet. Er machte eine Röhre von Thon in Form eines Zickzack im Kohlenfeuer glühend und blies Luft durch die eine Öffnung hinein. Die aus der andern Öffnung austretende Luft war dunkel; dafs sie die Temperatur der Glühhitze besafs, bewies er durch ein Goldblättchen, welches er vor die Ausströmungsstelle hing, und welches hier sogleich glühend wurde. (WIED. Ann. 19. 73—77.)

Aron, *Theorie der Akkumulatoren und Erfahrungen mit denselben*. Der Vf. hat in der Sitzung der physikalischen Gesellschaft in Berlin vom 6. April aus dem Inhalt seines Vortrages, über den obigen Gegenstand, den er im elektrotechnischen Verein zu Berlin gehalten hat, folgendes mitgeteilt.

1. Bleischwamm, aus Bleizucker mittels Zink ausgeschieden und auf Bleiplatten gedrückt, nimmt die Wirkung am negativen Pol vorzüglich auf, nicht aber die am positiven; daran scheiterten des Vf.'s schon im Anfang des Jahres 1880, also ehe noch FAURE mit seinen Arbeiten hervortrat, angestellten Versuche, sekundäre Elemente mit Hilfe desaggregierten Bleies herzustellen.

2. Gewalztes Blei läfst sich in verhältnismäfsig kurzer Zeit mit einer Schicht des-

aggregierten Bleies mit Hilfe des Stromes in verdünnter Schwefelsäure bekleiden, wenn man etwa 1 p. c. Salpetersäure der Schwefelsäure beimischt.

3. Die positiven Polplatten aus Walzblei, die entweder selbst die Pole bilden, oder als Träger des aufgelegten desaggregierten Bleies dienen, erleiden eine Desaggregation von etwa 0,5 mm Tiefe auf jeder Seite, sie müssen daher etwa 2 mm stark gewählt werden, damit sie auf die Dauer widerstandsfähig bleiben; die Zuleitungen zu den Platten bewirke man durch 5 mm starke Bleistreifen, die mit stark bleihaltigem Zinnlot aufgelötet werden.

4. Man kann sehr kohärente Platten, die vollkommen gut in der Flüssigkeit leiten, herstellen, indem man ein Gemisch von Mennige mit Collodium auf die Bleiplatten aufträgt; damit die Masse auf der Platte sich hält, umwickle man die Platte, während die Masse noch feucht ist, ziemlich dicht mit Fäden reiner Wolle. Man läßt die Masse dann erstarren und hat für die beiderseitigen Pole in sekundären Elementen recht brauchbare Platten.

5. Für die Wirkung am negativen Pol läßt sich aus dem kalorischen Wert des chemischen Prozesses die Annahme rechtfertigen, daß das reduzierte Blei sich bei der Entladung in schwefelsaures Blei verwandelt. Bezeichnet x den kalorischen Wert der chemischen Prozesse am negativen, y den am positiven Pol und E die elektromotorische Kraft des sekundären Bleielementes in kalorischem Maß, so ist $x + y = E$. Es ergibt sich aber $E = 1,78$ Daniell = 89230 in kalorischem Maß, da in diesem Maß die elektromotorische Kraft eines Daniell 50130 ist; um y zu finden, ersetze V_f die reduzierte Bleiplatte durch eine Kupferplatte; es entstand also ein SUTTON'Sches Element, Cu in verdünnter Schwefelsäure als negativer, und als positiver Pol eine oxydierte Bleiplatte, hier erkennt man an der blauen Färbung der Flüssigkeit, daß die Aktion des negativen Pols in der Bildung von schwefelsaurem Kupferoxyd besteht, dessen kalorischer Bildungswert 55960 ist; die elektromotorische Kraft dieses Elementes war 1,31 Daniell, also 65670 in kalorischem Wert; somit ist

$$55960 + y = 65670, \quad y = 9710, \quad \text{also } x = 79520,$$

während der kalorische Bildungswert von schwefelsaurem Blei nach J. THOMSON 73800 ist. Die Differenz ist einerseits auf den Umstand zu schieben, auf den bereits HELMHOLTZ aufmerksam gemacht hat, daß man nicht ohne weiteres aus dem kalorischen Wert der chemischen Prozesse die elektromotorische Kraft einer Kombination finden kann, andererseits, daß das Blei hier in desaggregiertem Zustande zur Wirkung kommt, und daß daher der kalorische Bildungswert um den Betrag der bereits aufgewandten Desaggregationsarbeit größer sein muß.

6. Am positiven Pol entsteht nicht das braune Bleisuperoxyd, wie man allgemein bisher annahm, sondern eine blauschwarze Verbindung, welche in alkalischer Lösung WERNICKE schon 1870 beobachtet und als Bleisuperoxydhydrat erkannt hat (POGG. Ann. 139. 132 und 141. 109). Die Untersuchung im chemischen Laboratorium von HERTER in Berlin hat ebenfalls sowohl den Wassergehalt dieser schwarzen Masse als auch den Sauerstoffgehalt durch Untersuchung mit Oxalsäure bei Gegenwart von Salpetersäure nach den Angaben WERNICKE'S bestätigt.

Dieses Bleisuperoxydhydrat hält sich in verdünnter Schwefelsäure besser als in reinem Wasser, wo es sich sehr bald zersetzt, Superoxyd und Wasser bildend; es verhält sich also ähnlich wie Wasserstoffsuperoxydhydrat; vielleicht ist die Schreibweise $PbO + H_2O_2$, gerechtfertigt, im sekundären Element würde also alsdann der Wasserstoffsuperoxyd als Depolarisationsmittel wirken.

Eine durch Aufstreichen von Bleisuperoxyd auf Blei hergestellte Polplatte, an Stelle einer Bleisuperoxydhydratplatte in ein geladenes Element gesetzt, giebt ein bei weitem nicht so konstantes Element, wie das ursprüngliche. Durch die Ladung nimmt auch Superoxyd die schwarze Färbung des Hydrats an und wirkt dann wie dieses.

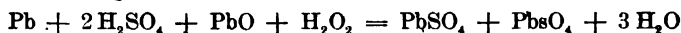
7. Die aktive Rolle der Schwefelsäure in dem sekundären Element ergibt sich aus dem Steigen des spezifischen Gewichts der Flüssigkeit beim Laden und Fallen desselben beim Entladen, welche so erheblich sind, daß V_f Differenzen bis 0,1 im spez. Gewicht beobachtet hat. Diese Beobachtung hat er benutzt, um durch ein Aräometer den Gehalt der Elemente an Ladung zu erkennen.

8. Aus diesen Thatsachen erklärt er den starken Nachstrom, den die sekundären Bleielemente zeigen. — Ein Element, das bei starkem Strom lange konstant blieb, läßt ziemlich plötzlich an Wirkung nach, aber nach einiger Zeit hat es sich wieder erholt und zeigt dieselbe Wirkung wie anfangs, nur hält der Strom nicht mehr so lange an. Durch Annahme einer Polarisation läßt sich diese Erscheinung nicht erklären, da sonst das Element nicht so lange konstant bleiben könnte; V_f nimmt vielmehr an, daß die Platten zuerst die Säure verbrauchen, die sie aufgesaugt enthalten, ist diese erschöpft, so läßt

das Element an Wirkung nach, bis wieder frische Säure aus der Umgebung durch Diffusion in die Platten gelangt ist, alsdann ist das Element wieder wirksam.

9. Man muß aus diesem Grunde die Beweglichkeit der Flüssigkeit möglichst begünstigen und nicht die Diffusion hindern, wie das vielfach, durch Umhüllung der Platten mit dialysierenden Stoffen, geschehen. Vf. hat es daher zweckmäßig gefunden, möglichst durchlässiges Netzwerk zum Festhalten der aufgelegten Masse anzuwenden, Pergamentpapier und dichte Gewebe aber zu vermeiden.

10. Die Kapazität eines Elementes, wenn es solide hergestellt ist, kann bis 3000 mkg elektrischer Energie pro Kilogramm Bruttogewicht betragen: aber selbst in diesem günstigen Falle kommen gemäß der Formel



doch nur 50,07 gr von jedem Kilogramm Bruttogewicht zur wirklichen Aktion. Es ist dies insbesondere für die Verwendung der Elemente für Transportzwecke von recht ungünstigem Einfluß. — In theoretischer Hinsicht schließt Vf. daraus, daß nicht das ganze desaggregierte Blei zur Wirkung kommt, sondern nur die Oberfläche der kleinen Teilchen; nachdem diese sich mit einer dünnen Schicht von schwefelsaurem Blei bedeckt, läßt die Wirkung nach.

11. Die Elemente mit dünnen Schichten, von denen Vf. insbesondere die mit Salpetersäure präparierten beobachtet hat, halten die Ladung nur wenige Tage; das Element entladet sich im Stehen, und die positive Platte bedeckt sich dabei mit einer weißen Schicht, welche aus schwefelsaurem Blei besteht; aber durch eine andauernde Präparierung, die freilich mit bedeutendem Verlust von elektrischer Energie jedesmal verknüpft ist, läßt sich wieder die tiefschwarze Färbung des Bleisuperoxydhydrats erlangen; es erscheint jedoch aus diesem Grunde die praktische Verwendung der Elemente im großen unökonomisch. — Im trockenen Zustande scheinen nach des Vf.'s Beobachtungen die Platten dauernd die Ladung zu halten, vielleicht läßt sich hierauf am ehesten eine praktische Ausnutzung der Bleiakkumulatoren basieren.

12. Die Elemente mit dicken Schichten halten im Anfang die Ladung erheblich länger als solche mit dünnen Schichten; aber im Gebrauch verlieren sie ihre gute Qualität. Die Kapazität geht herab und scheint schließlich derjenigen der Elemente mit dünnen Schichten gleich zu werden, womit sowohl die Fähigkeit, die Ladung zu halten, als auch der Nutzeffekt herabgeht; so ging bei einem Elemente, das in nahe vier Wochen 14mal geladen und entladen wurde, das Verhältnis der abgegebenen zur eingeleiteten Elektrizitätsmenge herab von 68,9 p. c. auf 20,4 p. c. Die Untersuchung ergab, daß wesentlich die positive Platte gelitten hatte, ihre erste Qualität war weder durch die Einwirkung starker noch schwacher Ströme herzustellen. Die schwarze Masse, welche spröde, feste Stücke bildet, war verschwunden, an ihre Stelle war eine hellbraune breiige Masse getreten; Vf. nimmt an, daß sich allmählich jedes Teilchen mit einer stärkeren Schicht schwefelsauren Bleies bedeckt, wobei die Festigkeit der Platte leidet; in der breiigen Masse gehen dann die Stromfäden nicht mehr an die mit dem schlecht leitenden schwefelsauren Blei bedeckten Teilchen, sondern an ihnen vorbei an die Zuleitungsplatte.

13. Eine positive Polplatte aus schwefelsaurem Blei in der FAURE'schen Manier hergestellt zeigt in der That unter dem Einfluß des elektrolytischen Sauerstoffs den Übergang in Superoxydrat nur an den Stellen, die unmittelbar in Berührung mit der Bleiplatte sind, so daß das schwefelsaure Blei sich gemäß der Wahrnehmung von GLADSTONE und TRIEBE auf diese Weise wohl in Superoxyd überführen läßt, aber nur in unmittelbarer Nähe der Zuleitungsplatten, nicht darüber hinaus. (Verh. d. physik. Ges. Berlin 1883; Sep.-Abdruck.)

Scrivanow's Chlorsilber-Element. Dasselbe besteht aus einem Prisma aus Gasretortenkohle, das auf allen Flächen mit reinem Silberchlorür überdeckt ist. Dieses Prisma befindet sich in einer Lösung aus Kali- oder Natronhydrat (1,30 bis 1,45° B.), welches im Mittel in 30—40 p. c. Wasser gelöst ist, alles bezogen auf 15°. Als angreifbare Elektrode dient ein Cylinder oder eine Platte aus gutem Zink, welche in passende Entfernung von der Kohlenelektrode gebracht wird; bei der liegenden Form ist die Zinkplatte durchlöchert und es werden mehrere Zellen übereinander gelegt, wozu die Ebonitgehäuse am Boden mit entsprechendem Falze versehen sind. Ein Verlust an Silber wird dadurch verhütet, daß die Kohle in Asbestpapier oder Asbestgewebe eingehüllt wird. Bei der stehenden Form ruht das Kohlenprisma auf einer auf den Boden des Zinkcylinders gelegten Guttaperchascheibe. Ist das Element erschöpft, d. h. alles Chlorsilber reduziert, so braucht man die Kohle mit der Asbesthülle nach dem Auswaschen nur in ein Bad einzustecken, in welchem das Silber wieder in Chlorür verwandelt wird; dieses Bad wird aus 100 Gewtln. Salpetersäure, 5—6 Tln. Salzsäure und ungefähr 30 Tln. Wasser hergestellt. Ein sehr gutes Bad bildet auch Kalichlorochromat und Salpetersäure oder Schwefel-

säure. Von anderen Chlorsilberzellen (z. B. der MARIÉ-DAVY's mit geschmolzenem Chlorsilber in reinem Wasser) unterscheidet sich die SCRIVANOW'sche Zelle durch die Anwendung der alkalischen Flüssigkeit (WARREN DE LA RUE nahm Chlorammonium). Dieses Element ist zwar sehr kräftig, aber für industrielle Zwecke zu teuer und fordert zu häufig Behandlung wegen Erschöpfung. (Revue indust. 1883. 101; Pol. Journ. 248. 178—79. 25. April.)

L. T. Thorne, *Apparat zur fraktionierten Destillation unter vermindertem Drucke*. Dieser Apparat gestattet, die einzelnen Fraktionen zu beseitigen, ohne dabei das Vakuum zu beeinträchtigen. Die Destillation kann demnach von Anfang bis zu Ende ohne Unterbrechung fortgesetzt werden. Wenn die zu destillierende Substanz durch Berührung mit der Luft Veränderungen erleidet, so kann die Luft leicht durch irgend ein indifferentes Gas ersetzt werden, ohne daß der Apparat auseinander genommen zu werden braucht. (Chem. N. 47. 200. 27. [19.] April. London, Chem. Soc.)

W. A. Shenstone, *Eine Modifikation des Liebig'schen Kühlapparates*. (Journ. Chem. Soc. 43. 123—25. März; C.-Bl. 1883. 161.)

D. Konovaloff, Über das *Pyrosulfurylchlorid*. OGIER (S. 116) hat von neuem behauptet, daß das Pyrosulfurylchlorid eine abnorme Dampfdichte besitzt, während der Vf. das Gegenteil davon gezeigt und zugleich als Ursache der abweichenden Resultate OGIER's die Gegenwart von Chlorwasserstoffschwefelsäure angegeben hat. Eine Menge von 36 p. c. Chlorwasserstoffschwefelsäure (nicht 75 p. c., wie OGIER meint), würde hinreichen, um die von OGIER beobachteten Abweichungen vollständig zu erklären; dieselbe würde den Chlorgehalt um 0,9 p. c. und den Schwefelgehalt um 0,8 p. c. vermindern. Stellt man diese Verbindung nach dem Verfahren von ROSE dar, so könnte eine unbedeutende Menge von Chlor und Schwefel diese Differenz noch vermindern. Die Bestimmungen des Chlors von OGIER weichen um 0,5—0,6 p. c. von der Theorie ab, ein Beweis, daß die von ihm untersuchte Substanz eine chlorärmere Verbindung enthielt. Ein solches Gemenge, welches nur 36 p. c. Chlorwasserstoffschwefelsäure enthält, kann nicht die Eigenschaften der reinen Chlorwasserstoffschwefelsäure zeigen. Deshalb ist auch die latente Wärme dieses Gemenges geringer, als die der reinen Chlorwasserstoffschwefelsäure; das Pyrosulfurylchlorid, welches ein sehr großes Molekulargewicht hat, muß eine sehr kleine latente Wärme besitzen und infolge dessen die latente Wärme des Gemenges herabdrücken. Die Versuche von HEUMANN, KÖCHLIN und BILLITZ (Ber. Chem. Ges. 16. 479. 483) können hierfür als Bestätigung dienen.

Diese Chemiker haben die Dampfdichte des Pyrosulfurylchlorides 5,84 gefunden, welche einem Gemenge von 10 p. c. Chlorwasserstoffschwefelsäure mit Pyrosulfurylchlorid entspricht; ein solches Gemenge vermindert den prozentischen Gehalt an Chlor und an Schwefel um 0,25 p. c., also um eine Menge, welche innerhalb der Fehlergrenze liegt. Man braucht nur 0,8 p. c. Wasser dem Pyrosulfurylchlorid hinzuzufügen, so erhält man ein solches Gemenge. Daß man durch Phosphorsäureanhydrid die Chlorwasserstoffschwefelsäure vollständig entfernen könne, muß erst bewiesen werden. Die fraktionierte Destillation ist eine sicherere Methode, weil die Gegenwart von Chlorwasserstoffschwefelsäure den Siedepunkt des Pyrosulfurylchlorides bedeutend erniedrigt. Durch wiederholte fraktionierte Destillationen hat Vf. eine reine Verbindung erhalten, welche bei 153° siedete und eine mit der Theorie übereinstimmende Dampfdichte (7,3) besaß. Die unter 153° siedenden Fraktionen haben eine geringere Dampfdichte, nämlich die Fraktion 147—152° nur 6,4; die Fraktion 140—147° nur 5,3. Dasselbe Verhältnis zwischen Siedepunkt und Dampfdichte des Pyrosulfurylchlorides herrscht bei den folgenden Bestimmungen:

Verfasser	Siedep.	Dampfdichte
OGIER	140,5°	3,74
ROSE	144°	4,3—4,5
HEUMANN, KÖCHLIN, BILLITZ	145—147°	5,84
KONOWALOFF	153°	7,3.

Bei seinen Dampfdichtebestimmungen mit dem Pyrosulfurylchlorid hat Vf. niemals eine Zersetzung dieser Verbindung beobachtet: die Beendigung des Versuches tritt sehr bestimmt ein. Diese Schlussfolgerung wird durch folgenden Versuch bestätigt. Man bestimmte die Dampfdichte des Pyrosulfurylchlorides nach V. MEYER bei 210° in Nitrobenzoldampf. Der Apparat war mit trockner Luft gefüllt; die während des Versuches ausgetriebene Luft wurde in einer mit Schwefelsäuremonohydrat gefüllten Röhre aufgefangen. Die Dauer des Versuches betrug 30 Minuten. Folgendes sind die Resultate:

Gewicht der Substanz	. . .	0,193 g
Volum der Luft	. . .	23 ccm
Temperatur der Luft	. . .	18,3°
Druck	. . .	766 mm.
Die Dichte ist gleich	. . .	6,9.

Diese Versuche wurden mit einem Pyrosulfurylchlorid ausgeführt, welches in einer geschlossenen Röhre aufbewahrt worden war, die man aber mehrmals geöffnet hatte und schon hierdurch war eine Veränderung eingetreten. Die Dampfdichte derselben Substanz mit nicht getrockneter Luft im Apparate ausgeführt, wobei man die verdrängte Luft über Wasser von derselben Temperatur auffing, ergab folgende Resultate:

Gewicht der Substanz	. . .	0,0602 g
Volum der Luft	. . .	8,1 ccm
Temperatur der Luft	. . .	16°
Luftdruck	. . .	766,2 mm
Dauer des Versuches	. . .	15 m
Dampfdichte, gefunden	. . .	5,9.

Dieses Resultat zeigt die große Empfindlichkeit der Dämpfe des Pyrosulfurylchlorides gegen Feuchtigkeit. Um die theoretische Dampfdichte zu zeigen, muß die Substanz absolut trocken sein. Eine Erniedrigung um $\frac{1}{100}$ im Siedepunkte influirt bereits auf die Dichte. So erhielt Vf. mit einem Pyrosulfurylchlorid, das bei 152,5–153° siedete, die Zahlen 7,15 und 7,05, also niedriger, als die Theorie verlangt. Der Vf. ist mit der Darstellung des Pyrosulfurylchlorides nach ROSE beschäftigt und wird die Resultate nächstens mitteilen. (C. r. **96**. 1059–62. [9.*] April.)

D. Kononoff, Über das *Pyrosulfurylchlorid*. Das in dieser Abhandlung beschriebene Pyrosulfurylchlorid wurde nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt:

1. *Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Chlorwasserstoffschwefelsäure*. 50 g Chlorwasserstoffschwefelsäure wurden mit einer fast gleichen Menge Phosphorsäureanhydrid gemischt und einige Stunden im Wasserbade erwärmt. Durch fraktionierte Destillation des flüssigen Produktes erhielt man einen bei 139,3° konstant siedenden Anteil. Der Rest siedete bei 139 und 151°. Die letzte Fraktion enthielt eine beträchtliche Menge von nicht angegriffener Chlorwasserstoffschwefelsäure, welche durch ihre Einwirkung auf Wasser erkannt werden konnte. Die Bestimmung der Dampfdichte, ausgeführt nach der Methode von V. MEYER, ergab für die letzte Fraktion die Zahl 2,7 bei 210°. Die erste Fraktion, welche bei 139,3° siedet, ist nach diesem Siedepunkte, sowie nach der Dampfdichte (4,6 und 4,7 bei 210°) identisch mit der, welche der Vf. bei seinen früheren Untersuchungen durch Einwirkung einer kleinen Menge Wasser auf Pyrosulfurylchlorid erhalten hat. Sie stellt ein Gemenge von Pyrosulfurylchlorid, $S_2O_5Cl_2$, und Chlorwasserstoffschwefelsäure, SO_2HCl , dar, welche sich durch Destillation nicht trennen lassen. Nach der Dampfdichte enthält das Gemenge 2 Tle. Chlorwasserstoffschwefels. und 7,4 Tle. Pyrosulfurylchlorid, denn $\frac{7,4}{2} = 4,7$, was 29,3 p. c. Schwefel entspricht (gef. 29,3). Destilliert man das Pro-

dukt mit einer großen Menge wasserfreier Phosphorsäure, so steigt die Siedetemperatur fortwährend und erreicht 153°, den Siedepunkt des reinen Pyrosulfurylchlorides. Ungefähr ein Drittel der Flüssigkeit destilliert bei dieser Temperatur über. Die Dampfdichte der zwischen 140 und 152° siedenden Fraktion wurde gleich 5,73 (bei 210°) und die der anderen zwischen 152 und 153° siedenden Fraktion gleich 7,1 (bei 210°) gefunden. Man sieht hieraus, daß das Phosphorsäureanhydrid und die Chlorwasserstoffschwefelsäure Pyrosulfurylchlorid von demselben Siedepunkte 153° und normaler Dampfdichte geben.

2. *Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Chlorschwefel*. Es ist schwer, die Chlorwasserstoffschwefelsäure durch Phosphorsäureanhydrid vollständig zu zersetzen, und es ist deshalb vorteilhafter, zur Darstellung des Pyrosulfurylchlorides vollkommen wasserfreie Substanzen anzuwenden. Man erhitzt 200 g Schwefelsäureanhydrid und 55 g Schwefelchlorid in einer Retorte, bis die Entwicklung der schwefigen Säure beendigt ist und destilliert dann in einem mit Dephlegmator versehenen Apparate. Hierbei wurden folgende Fraktionen erhalten. 1. Unter 110°; 2. von 110–146° ($\frac{1}{10}$ der Gesamtmenge); 3. von 146–150° ($\frac{1}{10}$ der Gesamtmenge); 4. von 150–152,5° (0,4 der Gesamtmenge). Nach der zweiten Destillation erhielt man aus der Fraktion 2, 3 und 4 folgende Produkte: 1. Zwischen 80 und 143° (15 g, zur Hälfte krystallisiert, viel Schwefelsäureanhydrid enthaltend); 2. zwischen 143 und 150° (3,4 g); 3. zwischen 150 und 152° (5 g); 4. zwischen 152 und 153° (51 g). Das letzte Produkt besaß nach mehrmaliger Destillation die Dampfdichte 7,2 (bei 210°), welche fast reinem Pyrosulfurylchlorid entspricht. Man erhält keine andere,

bei 140° siedende Substanz, wie OGIER angiebt, auch keine, die bei 145–147° siedet (HEUMANN, KÖCHLIN und BILLITZ. (C. r. 96. 1146–48. [16.*] April)

3. Anorganische Chemie.

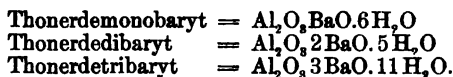
S. Dyson, Über bromierte Kohlenstoffverbindungen, erhalten bei der Fabrikation des Broms. (Journ. Chem. Soc. 43. 36–37. Febr.; C.-Bl. 1883. 117.)

C. E. Cowper, Einwirkung von Chlor auf gewisse Metalle. (Journ. Chem. Soc. 43. 153–56. März; C.-Bl. 1883. 213.)

Ernst Beckmann, Untersuchungen über die Aluminate und basischen Haloidsalze des Bariums, sowie Notizen über Barythydrat und die Haloidsalze des Bariums (S. 130). 2. Die basischen Haloidsalze des Bariums. In dieser Abhandlung beschreibt der Vf. folgende Verbindungen: Basisches Chlorbarium, $\text{BaO} \cdot \text{BaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; basisches Brombarium, $\text{BaO} \cdot \text{BaBr}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; basisches Jodbarium, $\text{BaO} \cdot \text{BaJ}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Er giebt schließlich einen Gesamtüberblick über die Ergebnisse seiner Untersuchungen, welche folgendermaßen lauten:

Durch Einwirkung von Barythydrat auf überschüssiges Thonerdehydrat bildet sich zunächst nur löslicher Thonerdemonobaryt; erst längeres Erhitzen veranlaßt die Entstehung von unlöslichem Bariumaluminat in geringer Menge. Ebenfalls nur lösliches, je ein Molekül Al_2O_3 und BaO enthaltendes Aluminat bildet sich, wenn aus Chloraluminiumlösungen und nicht zu viel Barytwasser alkalisch reagierende Mischungen hergestellt werden. Die auftretenden Niederschläge sind Thonerdehydrat. Barytlösung greift Aluminium auch dann noch an, wenn von demselben auf je 1 Mol. BaO bereits die 1 Mol. Al_2O_3 entsprechende Menge in Lösung gegangen ist, indem zugleich eine Abscheidung von Thonerdehydrat und unter Umständen von etwas unlöslichem Thonerdebaryt erfolgt. In Bariumaluminat enthaltenden Lösungen, einschließlich solcher, welche durch Behandeln von Aluminiumbarium mit Wasser entstehen, kann der Barytgehalt annähernd durch Neutralisieren mit Säure ermittelt werden.

Thonerde und Baryt vereinigen sich in verschiedenen Verhältnissen zu wohl charakterisierten Verbindungen, nämlich:



Unter diesen zeichnet sich Thonerdedibaryt durch Krystallisationsfähigkeit und die Konstanz seiner Zusammensetzung besonders aus. Derselbe wird erhalten, wenn man eine wässrige Lösung von Thonerde und nicht allzuviel Baryt einkocht. Nur ein sehr großer Überschuss von Baryt läßt hierbei die Entstehung von Thonerdetribaryt zu, da letzterer bloß in konzentrierter Barytlösung beständig ist. Durch Einkochen in Form krystallinischer Krusten gewonnener Thonerdetribaryt enthält meist weniger als 11 Mol. H_2O . Thonerdemonobaryt scheidet sich sowohl aus seiner eigenen als auch aus — im Verhältnisse zum Thonerdegehalte — barytreicheren Lösungen freiwillig ab, wenn dieselben bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen bleiben. Je nachdem die Verbindung aus barytärmeren oder barytreicheren Lösungen zur Abscheidung gelangt, stellt sie unkrystallinische oder mikroskopisch-krystallinische Niederschläge dar, von welchen die ersteren auf je 1 Mol. Al_2O_3 etwas weniger, die letzteren etwas mehr als 1 Mol. BaO enthalten. Die barytärmeren Präparate sind zugleich die wasserreicheren.

Aus einer Thonerdedibarytlösung, welche in der Kälte einen Niederschlag von Thonerdemonobaryt liefert, krystallisiert beim Erwärmen auf 100° Thonerdedibaryt. Thonerdemono- und -tribaryt halten ihr Wasser zum Teil nur lose gebunden. Die Menge des fester gebundenen Wassers in den erwähnten drei Aluminaten nimmt mit derjenigen des Baryts zu, indessen erweist das Verhalten der teilweise entwässerten Substanzen gegen schmelzendes dichromsaures Kali, daß das vorzugsweise schwierig auszutreibende Wasser nicht durch Baryt zurückgehalten wird. Im allgemeinen zeigen Thonerdebarytverbindungen ebensowenig wie Thonerdehydrat für größere Temperaturintervalle konstantes Gewicht.

Kohlensäure fällt aus den wässrigen Lösungen der Thonerdebaryte die Gesamtmenge des Baryts und der Thonerde in Form mikroskopischer Kryställchen. Festem Thonerdebaryt addiert sich in der Glühhitze aber nur soviel Kohlensäure, daß höchstens ein Teil des Baryts in Wasser unlöslich wird. Die Glührückstände können als Gemenge von wasserfreiem Thonerdemonobaryt und kohlensaurem Baryt betrachtet werden.

Gegen Sauerstoff verhält sich der mit Thonerde vereinigte Baryt bei allen Temperaturen indifferent.

Die Behandlung der genannten Thonerdebaryte mit Chlorbarium liefert:

Thonerdemonobaryttrichlorbarium = $\text{Al}_2\text{O}_3\text{BaO}3\text{BaCl}_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$,
 sowie:
 Thonerdemonobarytmonochlorbarium = $\text{Al}_2\text{O}_3\text{BaOBaCl}_2\cdot11\text{H}_2\text{O}$.

Eine bezüglich ihrer Zusammensetzung zwischen diesen Aluminaten stehende Verbindung darzustellen, gelingt nicht.

Man erhält die Trichlorbariumverbindung in krystallinischen Krusten durch Einkochen von Lösungen, worin auf je 1 Mol. Thonerdemonobaryt drei oder mehr Moleküle Chlorbarium vorhanden sind, dagegen als mikroskopische Kryställchen beim Versuche, Thonerdemono- oder -dibarytlösungen mit Chlorbarium zu sättigen.

Eine konzentrierte Lösung der Trichlorbariumverbindung zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Entstehung von Thonerdemonobarytmonochlorbarium. Letzteres kann auch aus Lösungen des Thonerdemono- und -dibaryts, durch Behandeln mit etwas weniger Chlorbarium, als zur Bildung der Trichlorbariumverbindung erforderlich ist, gewonnen werden. Auf verschiedene Weise dargestellte Präparate der Monochlorbariumverbindung weichen in der Zusammensetzung etwas voneinander ab.

Während konzentrierte Lösungen vom Thonerdemonobaryttrichlorbarium in der Kälte Monochlorbariumverbindung geben, scheidet sich aus denselben beim Erwärmen die gelöste Substanz unverändert ab. Die (bariumreichere) Trichlorbariumverbindung enthält mehr fest gebundenes Wasser, als die (bariumärmere) Monochlorbariumverbindung. Kohlensäure fällt aus den Lösungen beider Aluminate den Baryt und die Thonerde, wirkt dagegen auf die festen Substanzen bei Glühhitze kaum ein.

Mit Hilfe von Brom- oder Jodbarium lassen sich der Trichlorbariumverbindung entsprechende Substanzen nicht erhalten. Dagegen gelingt es, Thonerdemonobarytbrombarium und -monoiodbarium in derselben Weise wie die Monochlorbariumverbindung darzustellen. Die drei letzt erwähnten Aluminate haben analoge Zusammensetzung:



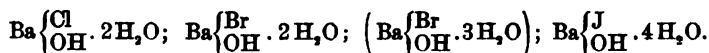
und stimmen in den Eigenschaften wesentlich überein. Auch chlor-, brom-, jodärmere und salpetersäurehaltige Bariumaluminat sind darstellbar.

Thonerdekali und Kryolith geben bei der Behandlung mit Bariumhaloidsalz, resp. Barythydrat, oder event. mit beiden, ebenfalls die besprochenen Aluminate.

Baryt und Chlor-, Brom-, Jodbarium vermögen zu:

basischem Chlorbarium = $\text{BaO}3\text{BaCl}_2\cdot5\text{H}_2\text{O}$, basischem Brombarium = $\text{BaO}3\text{BaBr}_2\cdot5\text{H}_2\text{O}$,
 basischem Jodbarium = $\text{BaO}3\text{BaJ}_2\cdot9\text{H}_2\text{O}$

zusammenzutreten, wenn man sie im berechneten Verhältnisse aus Flüssigkeiten, welche sowohl mit Baryt als auch den betreffenden Haloidsalzen gesättigt sind, krystallisieren läßt. Die bromhaltige Substanz scheidet sich aus alkoholischen Lösungen mit sieben (statt fünf) Molekülen Wasser ab; basisches Jodbarium wird durch Alkohol zersetzt. Ein basisches Chlorbarium der Zusammensetzung $\text{BaO}3\text{BaCl}_2\cdot\text{aq}$, als dessen Aluminat das Thonerdemonobaryttrichlorbarium hätte gelten können, existiert nicht. Das ganze Verhalten der genannten basischen Salze rechtfertigt die Aufstellung folgender Formeln:



Wasser zersetzt die basischen Haloidsalze. Aus basischem Jodbarium (und ebenso den jodhaltigen Aluminaten) wird bei Gegenwart von Sauerstoff durch das Sonnenlicht kein Jod frei gemacht, wohl aber durch höhere Temperatur.

Barythydrat ist entsprechend der Formel $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot8\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt. Schon bei 75° können daraus acht Moleküle Wasser entfernt werden. Das letzte, erst während andauernden Glühens im Wasserstoffstrome auftretende Molekül Wasser entweicht, wenn die Substanz $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mit dichromsaurem Kali erhitzt wird, schon bei dessen beginnendem Schmelzen fast momentan. Durch Kohlensäure werden getrocknetes Barythydrat, $(\text{Ba}(\text{OH})_2)_n$, und wasserfreier Baryt (sowie, dem entsprechend, auch Thonerdedi- und -tribaryt) erst in höherer Temperatur angegriffen. Bariumsuperoxyd entsteht am raschesten bei Kirschrotglut, aus wasserfreiem Baryt.

Chlorbarium, $(\text{BaCl}_2\cdot2\text{H}_2\text{O})_n$, giebt über Schwefelsäure bereits bei gewöhnlicher Temperatur mehr als ein Molekül, bei 75° im trocknen Luftstrome alles Wasser ab. — Brombarium, $(\text{BaBr}_2\cdot2\text{H}_2\text{O})_n$, hält bei 75° unter denselben Bedingungen sein zweites Molekül Wasser vollständig zurück; erst bei 100° beginnt auch dieses auszutreten. — Jodbarium, $(\text{BaJ}_2\cdot7\text{H}_2\text{O})_n$, verliert sein letztes Molekül Wasser bei 125° noch nicht.

Gegen Kohlensäure und Wasserstoff verhalten sich die drei Haloidsalze fast indiffe-

rent; Sauerstoff treibt aus dem Jodbarium unter Einwirkung des Sonnenlichtes oder höherer Temperatur Halogen aus.

Die halogenhaltigen Aluminate zeigen ein den bezüglichen Haloidsalzen entsprechendes Verhalten, jedoch wird jodhaltiges Aluminat (ebenso wie basisches Jodbarium) durch das Sonnenlicht auch bei Gegenwart von Sauerstoff nicht verändert. (Journ. prakt. Chem. 27. 126—52. Braunschweig.)

Jul. Lohse, Darstellung von Strontian aus Cölestin. Gemeiner Witherit wird unter Zusatz von 10 p. c. Kohle durch Glühen in Baryt verwandelt. 150 Teile dieses rohen Produktes werden mit 200 Teilen gemahlenem Cölestin unter Zusatz von Wasser innig gemischt, so daß ein homogener Brei entsteht, hierauf das Wasser verdampft und der Rückstand gegläht, endlich ausgewaschen und eingedampft. Obgleich 152,8 Tle. Baryt genügen, um 185,2 Tle. schwefelsauren Strontian in Strontian zu verwandeln, so nimmt man doch gern einen Überschuß von schwefelsaurem Strontian, um sicher zu sein, daß der gewonnene Strontian nicht durch unveränderten Baryt verunreinigt wird. (D. P.)

L. T. Wright, Einige Mitteilungen über Eisenoxyd und sein Verhalten zu Schwefelwasserstoff. (Journ. Chem. Soc. 43. 156. März; C.-Bl. 1883. 213.)

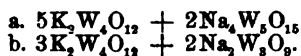
A. Smithells, Über Fluorverbindungen des Urans. (Journ. Chem. Soc. 43. 125—35. März; C.-Bl. 1883. 171.)

G. v. Knorre, Beiträge zur Kenntnis der Wolframverbindungen. In dieser Abhandlung beschreibt der Vf. seine Versuche über die Wolframbronzen des Kaliums und Natriums, verschiedene wolframsaure und metawolframsaure Salze. Die wichtigsten Resultate sind folgende:

A. Wolframbronzen.

1. Es existiert nur eine Kaliumbronzel, deren Zusammensetzung durch die Formel $K_2W_2O_7$ ausgedrückt wird.

2. Mehrere Kaliumnatriumbronzen existieren; untersucht wurden folgende Verbindungen:



3. Saure Lithiumwolframate liefern sowohl mit Wasserstoff reduziert, als auch bei der Elektrolyse keine Bronzen. Läßt man Zinn kurze Zeit auf das geschmolzene Gemisch $5Li_2O + 12WO_3$ einwirken, so entsteht ein Körper, welcher wesentlich als $Li_2W_2O_7$ zu betrachten ist, aber auch noch etwas Natrium enthält.

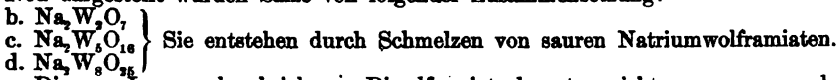
B. Wolframsaure Salze. 1. Natriumsalze.

a. Schmilzt man das Salz $5Na_2O, 12WO_3 + 28aq$, so findet folgende Zersetzung statt:



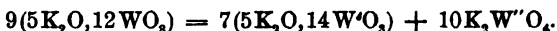
Extrahiert man längere Zeit mit Wasser, so geht das Natriummetawolframat in beträchtlicher Menge in Lösung.

Neu dargestellt wurden Salze von folgender Zusammensetzung:



e. Die von LEFORT beschriebenen Diwolframate konnten nicht gewonnen werden.

2. Kaliumsalze. a. Das Salz $5K_2O, 12WO_3 + 11aq$ erleidet durch Schmelzen folgende Zersetzung:



b. Die Verbindung $K_2W_2O_7$ erhält man durch Elektrolyse des Gemisches $K_2O + 3WO_3$.

3. Lithiumsalze. Schmilzt man $5Li_2O + 12WO_3$ und extrahiert danach mit Wasser, so entsteht $Li_2W_2O_7$. (Dem Natriumsalze entsprechend.)

C. Metawolframsaure Salze.

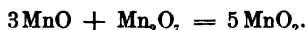
Die sauren Wolframate liefern beim Erhitzen mit Wasser unter Druck bedeutende Quantitäten von Metawolframiaten. (Journ. pr. Chem. 27. 49—98. Berlin.)

7. Analytische Chemie.

E. J. Wills und J. Takamine, Über die Absorption verdünnter Reagenzien durch Baumwolle, Wolle und Seide. (Journ. Chem. Soc. 43. 142—53. März; C.-Bl. 1883. 196.)

Rud. Schöffel und Ed. Donath, Über eine *neue Methode der volumetrischen Bestimmung des Mangans, insbesondere in Eisen und Stahl*. Die Vff. haben die von DONATH (81. 469) angekündigte Methode näher ausgearbeitet und teilen hierüber folgendes mit.

Löst man in eine mit Natrium- oder Kaliumcarbonat stark alkalisch gemachte heiße Chamäleonlösung die Lösung eines Mangansalzes einfließen, so wird das entstehende Mangancarbonat sofort zu Mangansuperoxyd oxydiert und es entsteht ein brauner, sich rasch absetzender Niederschlag, der das Mangan des Mangansalzes, sowie das des Chamäleons enthält; die Reaktion geht nach denselben stöchiometrischen Verhältnissen, wie bei der VOLHARD'schen Titrierung in saurer Lösung vor sich, also nach der Gleichung:



Ist in der einfließenden Manganlösung ein Eisenoxysalz gelöst, so wird das Eisen einfach als Hydroxyd ausgefällt, welches, wenn nur die alkalische Chamäleonlösung heiß und genügend verdünnt ist, sich mit dem gebildeten Mangansuperoxyde rasch absetzt und auf diese Weise das Ende der Reaktion, also das Eintreten des vollständigen Entfärbens der Chamäleonlösung, hinreichend scharf erkennen läßt. Nimmt man eine konzentrierte Lösung von Natriumcarbonat, dann wird freilich das gefällte Eisenhydroxyd schleimig und setzt sich selbst in der Hitze nur langsam ab.

Auf diese Weise ausgeführt, wird die Titrierung des Mangans mit Chamäleon zu der einfachsten bisher bekannten Methode. Man kann jede durch irgend eine Mineralsäure bewirkte Lösung benützen, umgeht die Ausfällung des Eisens mit Zinkoxyd wie bei VOLHARD, und es ist dabei doch nicht die Gefahr vorhanden, daß das entstehende Mangansuperoxyd einen Teil des gleichzeitig vorhandenen Manganoxyduls bindet und dadurch der weiteren Oxydation entzieht, indem, bei entsprechender Sorgfalt der Ausführung, neben dem entstehenden Mangansuperoxyde nie Manganoxydul zugleich vorhanden sein kann.

In betreff der Ausführung der Methode sei auf das Original verwiesen. (Österr. Ztschr. 31. 229—31.)

Emil Berglund, Über *Trennung von Kupfer und Zink durch Schwefelwasserstoff*. Das hauptsächlichste Resultat der Untersuchung läßt sich in folgende Regeln zusammenfassen:

I. Man bringt die gemischte Metallsalzlösung (Sulfat oder Chlorid) auf eine Konzentration von ca. 5 mg Metall (Kupfer und Zink) in 1 ccm; die Lösung kann zwar verdünnter, darf aber nicht konzentrierter sein. Man setzt $\frac{1}{10}$ Vol. Salzsäure (spez. Gewicht 1,10) hinzu und fällt mit Schwefelwasserstoff in mäßigem Überschuß. Der Salzsäurezusatz kann beliebig bis auf wenigstens 1 Vol. erhöht werden; in zinkreichen Mischungen kann man ihn auch auf $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{15}$ Vol. (bei wenigstens ebensoviel Zink wie Kupfer) oder auf $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{25}$ Vol. (bei wenigstens viermal so viel Zink als Kupfer) herabsetzen. Das gefällte Schwefelkupfer ist unmittelbar abzufiltrieren, zuerst mit verdünnter, schwefelwasserstoffhaltiger Salzsäure (10—20 Vol. verdünntes Schwefelwasserstoffwasser auf 1 Vol. Salzsäure), alsdann mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser (100—120 Vol. Wasser auf 1 Vol. konzentriertes Schwefelwasserstoffwasser) auszuwaschen, oder

II. Man berechnet die Konzentration der Lösung wie in Regel I. mit dem Vorbehalte, daß bei Mischungen, welche weniger Zink als Kupfer enthalten, die Zinkmenge nichtsdestoweniger gleich der des Kupfers angenommen wird, setzt $\frac{1}{10}$ Vol. Salzsäure zu und verfährt im übrigen wie vorher. Der Salzsäurezusatz kann wie in Regel I herabgesetzt werden. (Ztschr. anal. Chem. 22. 184—95.)

R. T. Plimpton und E. E. Graves, Über eine *neue Methode zur Bestimmung der Halogene in flüchtigen organischen Verbindungen*. (Journ. Chem. Soc. 43. 119—23. März; C.-Bl. 1883. 199.)

Edmund Scheibe, Zur *Reingewinnung des Morphiums bei gerichtlichen Untersuchungen*. Bei der Ermittlung der organischen Gifte in Leichenteilen, Speiseresten etc. hat man mit der Kalamität zu kämpfen, daß mit dem Gifte zugleich Farbstoffe und andere Bestandteile des Untersuchungsobjektes isoliert werden, die bei den Reaktionen störend wirken. Dieses gilt namentlich für das Morphinum, welches man durch warmen Amylalkohol auszuschütteln pflegt, der allerdings zu dieser Isolierung am geeignetsten ist, zugleich aber auch viel verunreinigender Stoffe aufnimmt. Zur Entfernung dieser schüttelt man das Objekt, da das Morphinum aus alkalischer Lösung vom Amylalkohol entzogen wird, zuerst mit Amylalkohol in saurer Lösung aus. Wird letztere aber zur weiteren Behandlung alkalisch gemacht, so werden wieder Formen der Verunreinigungen gebildet, die in den Amylalkohol übergehen. Säuert man jetzt wiederum an und wiederholt die Operation, so läuft man Gefahr, zu viel des gesuchten Giftes zu verlieren und zu zersetzen.

Nach einer Reihe von Versuchen zur Reingewinnung des Alkaloides mit verschiedenen

ätherischen etc. Flüssigkeiten kam Vf. zu dem Resultate, daß zu dem besagten Zwecke eine Mischung von 10 Th. Äther und 1 Th. Alkohol sich wohl eignet. Für solche Fälle also, in denen es sich um die Abscheidung geringer Mengen Morphiums handelt, würde sich folgender Weg empfehlen:

Die zerkleinerten Leichteile werden wiederholt mit säurehaltigem Wasser extrahiert (Harn und andere Flüssigkeiten zunächst durch Eindampfen konzentriert), die vereinigten Auszüge filtriert, bis zur beginnenden Syrupskonsistenz im Wasserbade eingedampft, mit dem vier- bis fünffachen Volum Alkohol von 95 p. c. extrahiert, filtriert, das Filtrat durch Destillation vom Alkohol befreit, der Retortenrückstand wiederum filtriert und mit Amylalkohol so lange geschüttelt, als noch Farbstoffe entzogen werden. Hierauf erwärmt man die saure Flüssigkeit auf 50–60°C., setzt das gleiche Volum Amylalkohol hinzu, schüttelt, macht mit Ammoniak alkalisch und schüttelt längere Zeit weiter. Nach dem Abscheiden und Trennen des Amylalkohols von der wässrigen Flüssigkeit versetzt man diese mit neuen Mengen Amylalkohols und wiederholt das Ausschütteln. Die Amylalkoholausschüttelungen werden abdestilliert oder im Wasserbade abgedunstet, der Rückstand zur Trockne eingedampft und unter gelindem Erwärmen wiederholt mit schwach angesäuertem Wasser extrahiert. Die sauren Auszüge werden filtriert und das Filter sorgfältig ausgewaschen. Es ist ratsam, das saure Filtrat nochmals mit Amylalkohol zur Beseitigung der Farbstoffe auszuschütteln und dann die abgetrennte saure Flüssigkeit mit dem obigen Gemische von 10 Th. wasserfreiem Äther und 1 Th. Alkohol von 95 p. c. zu überschichten, mit Ammoniak alkalisch zu machen und zu schütteln. Dieses Ausschütteln mit dem Ätheralkohol ist mehrmals zu wiederholen.

Auf diese Weise erhält man das Morphin so weit von Farbstoffen befreit, daß man sofort sämtliche Reaktionen auf das Alkaloid anstellen kann. (Pharm. Ztschr. f. Rußl. 22. 49–51.)

Kleine Mitteilungen.

Über Stärkebildung aus Zucker, von JOSEF BÖHM (Fortsetzung und Schluß aus voriger Nummer). Sehr interessant verhalten sich die Blätter der eben angeführten Pflanzen auf 20 prozentiger Zuckerlösung. Während die von Allium und Asphodelus stets stärkefrei bleiben, werden die von Galanthus, Hyacinthus, Iris und Ornithogalum nach acht bis zehn Tagen ausnahmslos, stellenweise wenigstens, stärkereich.* Dies ist selbstverständlich auch der Fall bei allen entstärkten Blättern anderer Pflanzen, d. h. solcher, deren Chlorophyllkörner unter normalen Verhältnissen Amylum enthalten.**

Für das schließliche Resultat ist es, wie schon erwähnt, gleichgültig, ob zu den in Rede stehenden Versuchen Rohr- oder Störkezucker verwendet wird. Der schon erwähnten Gründe wegen und weil letzterer nur schwer rein zu haben ist, ist es vorteilhafter, sich des ersteren zu bedienen, obwohl es keinem Zweifel unterliegt, daß derselbe erst nach erfolgter Inversion sich zur Stärkebildung eignet. In der mit vegetabilischen Geweben (auch Runkelrübenschnitten) im Kontakt gewesenen 20 prozentigen Rohrzuckerlösung läßt sich schon nach 24 Stunden Traubenzucker nachweisen, aber es blieb Vf. zweifelhaft, ob und inwieweit diese Inversion durch die Versuchsobjekte oder, und vielleicht ausschließlic, durch fremde Organismen bedingt ist (vergl. KOSMANN, Bull. de la Soc. chim. de Paris. 1877. 27. 251). Doch dies ist eine Frage, von welcher unser Thema zunächst nicht berührt wird.

Wir haben erwähnt, daß in diluierter Zuckerlösung, selbst nach wochenlanger Versuchsdauer, viel weniger Stärke gebildet wird, als in konzentrierter. Da in derselben Zelle sehr häufig gleichzeitig Stärke in Zucker und dieser in Stärke umgewandelt wird, so kann eine Ansammlung der

* So wie die Blätter von Galanthus, Hyacinthus und Ornithogalum verhielten sich auch die von Veratrum nigrum. Dieselben waren aber vor dem Versuche (Ende Juli) stellenweise bereits etwas vergilbt. — Bei Allium und Asphodelus, deren Chlorophyllkörner (mit Ausnahme jener der Spaltöffnungszellen von Asphodelus) stets stärkefrei bleiben, sind dies bekanntlich auch die Reservestoffbehälter. — Blätter von Orohis militaris hat Vf. seit 1857 nicht mehr untersucht.

** Blätter von Ampelopsis, Juglans, Platanus, Tilia etc. vertrocknen, wenn sie mit der unverletzten spaltöffnungsfreien Oberseite auf Wasser gelegt werden. Dasselbe ist, und ohne daß es zur Stärkebildung käme, natürlich auch der Fall, wenn sie in gleicher Lage auf Zuckerlösung gebracht würden.

letzteren nur dann stattfinden, wenn in der Zeiteinheit aus autochthonem oder importiertem Zucker mehr Stärke gebildet als gelöst wird.

Es wird allgemein angenommen, daß letzteres mittels Fermente geschehe. Durch Erfrieren getötete Blätter werden aber in atmosphärischer Luft ebenso wenig entärkt, als frische in reinem Wasserstoffgase, obwohl sie in diesem (wenn sie früher entärkt wurden) erst nach einigen Tagen vollständig die Fähigkeit verlieren, in kohlenensäurehaltiger Luft Stärke zu bilden.* Die in Blättern vorrätige Menge eines stärkelösenden Fermentes ist daher jedenfalls nur eine geringe. Wenn dasselbe aber nur in dem Maße gebildet als es verbraucht wird, kann die gleichzeitige Bildung und Lösung der Stärke in derselben Zelle nicht überraschen (BARANETZKY, Die stärkeumbildenden Fermente in den Pflanzen. Leipzig 1878. 62.).

Durch den direkten Nachweis der Stärkebildung aus Zucker in den Chlorophyllkörnern wird, wie schon oben hervorgehoben, unsere bisherige Vorstellung über die Funktion des Chlorophylls nicht im mindesten tangiert. Die Stärke, welche in stärkefreien Chlorophyllkörpern (selbstverständlich bei geeigneter Beleuchtung) nur in kohlenensäurehaltiger Luft auftritt, ist zweifellos, wenigstens zum größten Teile, aus dem in denselben erst neu erzeugten Zucker gebildet worden. Vf. kann diese seine Überzeugung, abweichenden Ansichten gegenüber, nicht treffender formulieren als mit den Worten, welche SACHS vor bereits 20 Jahren (Bot. Ztg. 1862. 371) niedergeschrieben hat: „Man könnte aber unterstellen, daß zwar in den chlorophyllhaltigen Zellen selbst die erste, primitive Bildung organischer Stoffe aus unorganischen Nährstoffen eintritt, daß es aber noch zweifelhaft bleibt, ob dieser Prozeß in dem Lumen der genannten Zellen oder in dem Innern der Chlorophyllkörner stattfindet. Die letztere dieser Ansichten dürfte die größere Wahrscheinlichkeit für sich haben; denn wenn die Grundbedingung aller Assimilation, nämlich die Sauerstoffausscheidung, unumgänglich an die Gegenwart des Chlorophylls gebunden ist, so ist es wahrscheinlicher, daß der Assimilationsprozeß in der Substanz des Chlorophylls selbst stattfindet und nicht neben ihm im Zellsaße, und gerade das erste Auftreten der Stärke innerhalb der Chlorophyllsubstanz selbst leitet zu der Annahme, daß in dieser Substanz der Assimilationsprozeß stattfindet, dessen Endresultat die Bildung der kleinen Stärkekörnchen ist, die wir in den Chlorophyllkörnern am Lichte entstehen sehen.“

Das erste nachweisbare Assimilationsprodukt der Kohlensäure ist also Zucker; welches ist aber das erste Assimilationsprodukt überhaupt? Darauf möchte Vf. antworten, daß ihm bei dem dormaligen Mangel jeder tatsächlichen Grundlage die theoretische Ventilation dieser so wichtigen Frage eine recht unfruchtbare zu sein scheint. Das erste Assimilationsprodukt, von dem wir heute zu sprechen berechtigt sind, ist Zucker, und es ist vorläufig gar nicht einzusehen, warum derselbe es nicht überhaupt sein soll. „Prinzipielle Bedenken stehen dieser Annahme nicht entgegen und die uns so rätselhafte Assimilation der Kohlensäure durch Vermittlung des lebenden Chlorophylls wird durch die Supposition komplizierter Vorgänge nicht verständlicher. Und wenn es auch gelänge, in unseren Laboratorien aus Kohlensäure und Wasser Zucker zu erzeugen, so würde dies sehr wahrscheinlich auf ganz anderen Wegen geschehen, als in der geheimnisvoll waltenden Zelle“ (BOEHM, Sitzber. d. Wiener Akad. 73. 1. Abt. 1876. 61. 62.).

Seit dem Falle der sogenannten Humustheorie hielt man es für ausgemacht, daß von grünen Pflanzen (vielleicht mit Ausnahme der grünen Parasiten) organische Baustoffe der Zellwand nicht aufgenommen werden. „Und doch ist die Sache, wie Vf. glauben möchte, nicht so ganz einfach und klar. In gewissem Sinne leben ja alle chlorophyllfreien Organe einer grünbeblätterten Pflanze parasitisch von den in den Chlorophyllkörnern assimilierten Stoffen; die Moosfrucht und viele Embryonen stehen mit der Bezugsquelle ihrer Nahrung nur in einem lockeren Verbande.“ Daß diesbezügliche Versuche mit Lösungen von in Verwesung begriffenen Pflanzen- und Tierleibern zu einem negativen Resultate führen mußten, kann nicht befremden. Es ernähren sich ja auch die chlorophylllosen Pflanzen nicht von jeder beliebigen organischen Substanz und die grünen haben dies um so weniger nötig. Die Frage kann, zunächst wenigstens, nicht dahin lauten, ob die grünen Pflanzen und speziell unsere Kulturgewächse sich auch von „Humus“ ernähren können; vorerst handelt es sich darum, klarzustellen, ob dieselben überhaupt eine zum Aufbau von Zellwänden geeignete organische Substanz von außen aufnehmen und tatsächlich verwerten können. In dieser Formulierung scheint dem Vf. aber die Frage durch die im Vorstehenden mitgeteilten Versuchsergebnisse im wesentlichen beantwortet zu sein. Wenn Stengelstücke und abgeschnittene Blätter Zucker aufnehmen und in Stärke umwandeln, so ist es wohl

* Bei halb erstickten Blättern geschieht dies oft erst am zweiten Tage.

** BOEHM, Sitzber. der Wiener Akad. 73. 62. Die hier ausgesprochenen Bedenken gegen VAN TIEGHEM's Versuchsergebnisse bezüglich der Ernährung junger Keimpflanzen von *Mirabilis jalapa* mit einem Brei aus Sameneiweiß statt des natürlichen Endosperms, ist Vf. auch seither auf experimentellem Wege zu beseitigen nicht gelungen, gleichwohl muß er aber die Richtigkeit der von dem genannten Forscher gemachten Angaben heute bedingungslos zugeben.

sehr wahrscheinlich, daß die betreffende Lösung auch von den Wurzeln aufgenommen und weiter geleitet werde; daß dies aber tatsächlich geschieht, lehrten folgende Versuche.

Von gegen 10 cm langen und in gewöhnlichem Wasser oder in $\frac{1}{4}$ - bis 5prozentigen Zuckerlösungen gezogenen Keimpflanzen der Feuerbohne wurden die Endknospen und die der Kotylen entfernt und ein Teil der Pflanzen in gewöhnlichem Wasser belassen, resp. in dieses versetzt, der andere aber in den Zuckerlösungen weiter kultiviert. Von jeder Partie wurde die Hälfte ins Dunkle gebracht, die andere aber über Kalilauge dem Lichte ausgesetzt. Ausnahmslos gingen die in Wasser belassenen Pflanzen früher zu Grunde, als die in Zucker gezogenen, obwohl sich im letzteren Falle die Verpflanzung der Wurzeln auch dann nicht vermeiden ließ, wenn die Lösungen täglich gewechselt wurden. Selbst im Absterben begriffene Blätter wurden (nach geeigneter Vorbehandlung) in Jodtinktur, wenigstens teilweise, violett* und die Holzzellen der Stengel waren stets sichtlich dickwandiger als die der in Wasser gezogenen Schweslerpflanzen. Es wird also tatsächlich durch die Wurzeln Zucker aufgenommen und weiter geleitet. (Separat-Abdruck aus der Botan. Ztg. 1883. No. 3 und 4.)

Über den Oxalsäuregehalt der Kartoffeln, von M. SIEWERT. In einer Brennerei wurde eine Inkrustation beobachtet, welche sich in der zur Kühlung der süßen Maische benutzten Schlempe angesetzt hatte. Dieser Röhrenbelag bestand nach dem Vf. außer unwesentlichen Mengen von stickstoffhaltiger organischer Substanz, phosphorsaurem Calcium und Spuren von Alkalien lediglich aus kristallisiertem phosphorsaurem Calcium. Weitere Versuche zeigten nun, daß 1 l süße Maische 0,134 g, 1 l gare Maische 0,155 g und 1 l Schlempe 0,196 g Oxalsäure enthielt. Da nun bei der Schlempefütterung auf ein Rindvieh täglich 30 bis 40 l Schlempe gerechnet werden, so gelangen mit derselben 6—8 g in den Organismus. Die Oxalsäure befindet sich allerdings zum größten Teile in Form des Kalksalzes in der Schlempe, so daß es fraglich ist, ob dieselbe innerhalb des Organismus unter dem Einflusse der sauren Magensaftes löslich werden und schädliche Einflüsse auf den Organismus ausüben kann.

Die verwendeten Kartoffeln enthielten 0,017 p. c., eine andere Sorte Kartoffeln sogar 0,0572 p. c. Oxalsäure. Gerste enthielt keine Oxalsäure; Malz ergab 0,0015 p. c. und Malzkeime lieferten 0,064 p. c. Oxalsäure.

Insofern als in den Brauereien das von den Keimen befreite Malz verwendet wird und dieses nur etwa $\frac{1}{11}$ Oxalsäure enthält als die in der Brennerei benutzte Kartoffel, kann es nicht auffallen, daß der Absatz auf den Kühlschiffen der Brauereien gering und außerdem arm an Kalkoxalat ist. Da aber in den Brennereien meist Grünmalz verarbeitet wird, so stammt ein Teil der in den Maischen und in der Schlempe gefundenen Oxalsäure auch aus diesem Materiale her. (Pol. J. 247. 395—96.)

Über die Selbstentzündung der Steinkohlen, von DURAND. Während die Selbstentzündung der Kohle in der Grube dadurch erklärt wird, daß sich zunächst der in der Kohle vorhandene Schwefelkies erhitzt und entzündet, dann unterstützt durch die Bewegungen der Massen und die Einwirkung des Staubes die Kohlen bis zur Entzündung erwärmt werden, besteht nach Versuchen von FAYOL die erste und wesentlichste Ursache der Selbstentzündung in der Sauerstoffaufnahme der Kohle selbst. Diese erfolgt um so schneller, je feiner die Kohle verteilt und je höher die Temperatur ist. Die Entzündung staubförmiger Brennstoffe tritt ein: von Lignit bei 150°, Gaskohle bei 200°, Kokskohle bei 250° und von Anthracit bei 300° und darüber.

Als gepulverte Kohle und Schwefelkies bei 200° erwärmt wurden, hatte nach vier Tagen die Kohle 6 p. c., der Kies nur 3,5 p. c. Sauerstoff aufgenommen. Kohle absorbiert den Sauerstoff somit schneller als Kies.

Als ferner 900 g Kohlenpulver und 3350 g gepulverter Schwefelkies, in Blechbüchsen gefüllt, in eine Trockenkammer gestellt wurden, verhielten sich Kohle und Kies bis zu 135° fast gleich; dann blieb die Kiestemperatur fast unverändert, die Temperatur des Kohlenpulvers stieg aber schnell, bis nach einigen Stunden die Entzündung eintrat. In einem auf 200° erwärmten Raume erhitzte sich die Kohle rasch, erreichte nach 40 Minuten etwa 200° und entzündete sich, während der Kies erst etwa 150° warm war. Reine Kohle erhitzt sich somit schneller als reiner Kies. Weitere Versuche ergaben, daß ein Zusatz von Schwefelkies die Entzündung des Kohlenpulvers keineswegs beschleunigt.

Vielfache Beobachtungen haben ferner ergeben, daß selbst in sehr schnell brechenden Abbauen die Massen sich nicht merklich erhitzen. H. DE LA GOUPILLIÈRE hat berechnet, daß in

* Sehr häufig ist es vorteilhaft, die in Jodtinktur gelegenen Blätter durch kochendes Wasser zu enttärben und nach dem Abkühlen in einer mit Wasser sehr verdünnten alkoholischen Jodlösung auf dem flachen Boden einer Porzellantasse auszubreiten. Die im durchfallenden Lichte oft kaum merklich violetten Stellen erscheinen nun sichtlich dunkel.

5 m hohen Abbauen ohne Versatz ein vollständiger Bruch die ganze Masse nur um $\frac{1}{11}$ erwärmen kann. (Pol. J. 247. 506—7.)

Bestimmung des Hämoglobins im Blute auf optischem Wege, von E. BRANLY. Hämoglobin übt sein Absorptionsvermögen hauptsächlich auf eine eng begrenzte, sehr sichtbare Region des Spektrums aus; die Spektrophotometer sind den Photometern überlegen bei der Bestimmung des Farbstoffes im Blute. Eine beliebige Region des Spektrums kann zum Studium der quantitativen Veränderungen des färbenden Bestandtheiles vom Blute ausgewählt werden, aber die Absorption in den zwei schwarzen Streifen zwischen den Linien D und E zeigt die meiste Beständigkeit und läßt sich mit der größten Genauigkeit messen: auf den breitesten schwarzen Streifen in der Nähe von Grün beziehen sich die Messungen BRANLY'S. Ein Nichtübereinstimmen zwischen den Bestimmungen, die in den verschiedenen Regionen des Spektrums gemacht werden, verrät eine Änderung des Farbstoffes. Ist der Apparat einmal geregelt, so betragen die Beobachtungsfehler weniger als $\frac{1}{50}$, außerdem genügt es, wegen der Verhältnismäßigkeit zwischen der Absorption und der Menge des Hämoglobins ein für allemal das Absorptionsvermögen eines reinen titrierten Hämoglobins zu messen; dann giebt eine einfache Berechnung die Zahl der Gramme reinen Hämoglobins in 1 l Blut. Ist die Identität von verschiedenem Blute und Hämoglobin bestimmt, so kann irgend ein Hämoglobin zur Vergleichung ausgewählt werden. Das Blut soll frisch angewandt werden, d. h. höchstens einige Stunden nach seiner Erlangung und um so früher, je höher die Temperatur ist.

Das Bestimmen des Hämoglobins mit dem Spektrophotometer empfiehlt sich für physiologische und pathologische Untersuchungen. 1 ccm fibrinbefreites Blut genügt; ferner macht die große Verdünnung der angewandten Lösung den Einfluss fremder Elemente des Blutes auf den färbenden Bestandteil wegen seiner Geringfügigkeit unbestimmbar.

Vf. beabsichtigt, die durch photometrische Bestimmung der Intensität des durchgelassenen Lichtes erhaltenen Resultate mit den durch Zählen der Blutkörperchen erlangten Resultaten zu vergleichen. (Ann. Chim. Phys. [5.] 27. 238; Arch. Pharm. [3.] 21. 226—27.)

Neuentdeckte Gold- und Silbersandlager. In Niederbayern wurden im Gebiete des Gneisses, welcher in einer Längenausdehnung von etwa fünf Stunden von Innernzell, königl. Bezirksamt Grafenau, bis Zenting, königl. Bezirksamt Deggendorf, dem umgebenden Granitgebirge in Form einer Oase eingelagert ist, Lager von goldführendem Sande entdeckt. Der Gehalt an Gold und Silber wechselt nach den bisherigen amtlichen Analysen zwischen 10 und 50 g Feinsilber und 2 bis 10 g Feingold in 100 kg Sand, dürfte jedoch schon in 4 bis 6 m Tiefe bedeutend zunehmen. Teilweise führt der verwitterte Gneiß Gold und Silber, teilweise nur Gold allein. Jedenfalls ist die Auffindung dieser höchst wertvollen Edelmetalllager für das ganze Land, namentlich für die zukünftige Hebung der bayrischen Montanindustrie, von hervorragender Bedeutung. (Österr. Ztschr. 31. 97.)

Inhalt: Aron, Theorie der Akkumulatoren und Erfahrungen mit denselben 324. — Beckmann, E., Albuminate 329. — Berglund, E., Trennung von Kupfer und Zink 329. — Böhm, J., Stärkekild. aus Zucker 333. — Branly, E., Best. des Hämoglobins im Blute auf optischem Wege 336. — Cowper, C. R., Einw. von Chlor auf Metalle 329. — Durand, Selbstentzünd. der Steinkohlen 335. — Dyson, S., Kohlenstoffverb. 329. — Hittorf, W., Leuchten d. Flamme 323. — v. Knorre, G., Wolframverb. 331. — Kononov, D., Pyrosulfurylchlorid 327 u. 328. — Lohsse, J., Darst. von Strontian aus Celestin 331. — Neu entdeckte Gold- und Silbersandlager 336. — Plimpton, R. T., und R. E. Graves, Best. der Halogene in flüchtigen organ. Verb. 332. — Scheibe, E., Reingewinn. des Morphiums 332. — Schöffel, R., und E. Donath, Best. des Mangans 332. — Scrivanow's Chlorsilberelement 326. — Shenstone, W. A., Modifikation des Liebig'schen Kühlapparates 327. — Siemens, W., Leuchten der Flamme 321. — Siwert, M., Oxalsäuregehalt der Kartoffeln 335. — Smithells, A., Fluorverb. des Urans 331. — Thorne, L. T., Apparat zur fraktionierten Destillation 327. — Wills, E. J., und J. Takamine, Absorption verd. Reagenzien durch Baumwolle 331. — Wright, L. T., Eisenoxyd 331.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

JUN 18 1883

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6-8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

A. Jarolimek, Über die *Beziehung zwischen der Spannung und Temperatur gesättigter Dämpfe*. Der Vf. hat kürzlich (S. 97) nachgewiesen, daß durch die aus ZEUNER'S Zustandsgleichung für Wasserdampf resultierende Formel:

$$T = 334,774 p^{0,0688} + 38,106 p^{0,25}$$

die Beziehung zwischen Spannung und Temperatur von gesättigtem Wasserdampf nicht mit genügender Schärfe ausgedrückt wird, und daß in dieser Beziehung die Formel:

$$T = 326,7 p^{0,04223} + 46,3 p^{0,3039}$$

weit genauere Resultate liefert. Auch die von A. WINKELMANN für Dämpfe überhaupt aufgestellte Formel:

$$t_n = (a+b) n^{\frac{d_n}{d} A} - a$$

gibt, auf Wasserdampf angewendet, nur für niedere und mittlere Pressungen zutreffende, für hohe Drucke hingegen beträchtlich abweichende Resultate.

Setzt man nämlich in dieser Formel, wie von WINKELMANN für Wasserdampf angegeben $(a+b) = 200$, $a = 100$, $A = 0,13507$, bezeichnet die Spannung in Atmosphären (n) mit p und substituiert für die Dichte bei der Pressung n oder p , $d_n = 0,6061 p^{0,9393}$, sowie für die konstante Dichte:

$$d = \frac{10334 \cdot p}{29,272 (273 + t)}$$

so folgt:

$$t = 200 p^{\frac{t+273}{2684,5 p^{0,06068}}} - 100.$$

Hieraus ergibt sich für:

$p =$	20	$t =$	215	statt 213, also eine Differenz von	$+ 2^\circ$
	28		234,5		$+ 3,5^\circ$
	39		256,5		$+ 6,5^\circ$
	100		347		$+ 32^\circ$

Für alle anderen Dämpfe hat E. DÜHRING die Formel $t_i = r + qt$ angegeben, wobei t und t_i die Siedetemperaturen des Wassers und einer anderen Flüssigkeit bei einem und demselben Drucke, r die Siedetemperatur der Flüssigkeit unter dem Drucke, bei dem

das Wasser bei 0° siedet ($p = 4,6$ mm), endlich q den spezifischen Faktor der Flüssigkeit bedeuten.

Auch diese Formel, welche übrigens die Beziehung zwischen Druck und Temperatur eines Dampfes nicht unmittelbar angiebt, sondern nur den Vergleich mit der beim Wasserdampf bestehenden Beziehung ausdrückt, giebt nur annähernde Resultate. Dieselbe stimmt innerhalb der Grenzen $p = 1$ bis 10 Atm. noch am besten beim Quecksilber und Alkohol, wobei dann zu setzen ist:

$$\begin{aligned} \text{beim Quecksilber} & \dots \dots \dots t_1 = 1,94 \, t + 163 \\ \text{und beim Alkohol} & \dots \dots \dots t_1 = 0,912 \, t - 13. \end{aligned}$$

Für $p = 4,6$ mm ($t = 0$) resultiert dann aber nach diesen Formeln

$$\begin{aligned} \text{beim Quecksilber} & \dots \dots \dots t_1 = 163 \text{ statt } 152,3 \\ \text{und beim Alkohol} & \dots \dots \dots t_1 = -13 \text{ statt } -15^\circ. \end{aligned}$$

Bei Chlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff sind die Abweichungen schon in den Grenzen von $p = 1$ bis 10 Atm. erheblich. So ist nach REGNAULT

	t für Wasser	t_1 für CS ₂
bei $p = 1$	100	46,25
5	152,22	105,86
10	180,31	139,97.

Für $p = 1$ und 5 müßte also sein:

$$\begin{aligned} 46,25 &= r + 100q \\ 105,86 &= r + 152,22q, \end{aligned}$$

woraus sich $r = -67,9$ und $q = 1,1415$ bestimmt. Hiernach folgt aber für $p = 10$ $t_1 = 137,92$ statt 139,97, daher eine Differenz von $2,05^\circ$. Ähnliche Differenzen ergeben sich bei anderen Dämpfen.

Dafs das DÜHRING'sche Gesetz überhaupt nur eine beiläufige Annäherung giebt, zeigt sich am besten bei Prüfung desselben in bezug auf Kohlensäure. Es stimmt hier nämlich, solange höhere Pressungen in betracht gezogen werden, in sehr befriedigender Weise. So ist nach REGNAULT für

	t bei Wasser	t_1 bei Kohlena.
$p = 17,11$ Atm. (13007 mm)	205,19	-25
26,76 (20340 „)	228,43	-10

woraus sich $t_1 = 0,6454 \, t - 157,43$ bestimmt.

Dies giebt für $p = 100$ oder $t = 315^\circ$ $t_1 = 45,87$, was mit dem REGNAULT'schen Werte (45) auch bei dieser hohen Pressung noch ziemlich übereinstimmt. Zieht man jedoch die Pressung $p = 1$ in betracht, wobei $t = 100$ ist, so würde nach der obigen Formel hierfür $t_1 = -92,9^\circ$ resultieren, wogegen der Siedepunkt der Kohlensäure nach BERTHELOT bei $-78,2^\circ$ und nach PICTER bei -80° liegt, demnach hier eine sehr beträchtliche Abweichung zutage tritt.

Übrigens können die von REGNAULT für die Kohlensäure bestimmten Konstanten auch nur für höhere Pressungen benutzt werden. Denn nach REGNAULT's Formel könnte der Druck von $p = 1$ bei gar keiner Temperatur der Kohlensäure eintreten, da hiernach bei $t = -104^\circ$ ein Minimum von $p = 2,40$ Atm. zum Vorschein kommt und von da ab für noch tiefere Temperaturen p wieder steigt, so z. B. für $t = -150^\circ$ bereits p gleich 27 wird.

Nach alledem ermangeln wir also augenscheinlich noch einer mit den Erfahrungsergebnissen genügend übereinstimmenden Relation, welche die Beziehungen zwischen Spannung und Temperatur der Dämpfe in einfacher Weise ausdrücken würde.

ZEUNER sagt in seinen „Grundzügen der mechanischen Wärmetheorie“, dafs er sich hauptsächlich der Mühe der Berechnung seiner Tabellen unterzogen habe, „weil ein Vergleich gleichartiger Werte der Tabellen für verschiedene Dämpfe möglicherweise allein schon auf ganz neue Beziehungen und auf die Entdeckung eines Gesetzes führen könne, welchem alle Dampfarten in gleicher Weise unterworfen sind.“

„Die Auffindung eines solchen Gesetzes“, bemerkt ZEUNER, „ist überhaupt nur auf zwei Wegen denkbar: entweder dadurch, dafs es gelingt, aus der inneren Konstitution der Flüssigkeiten und Gasarten das Gesetz der Dampfbildung abzuleiten, oder dadurch, dafs man die für verschiedene Dampfarten erhaltenen Versuchs- und Rechnungsergebnisse sorgfältig untereinander vergleicht.“

Verf. hat auf dem letzten Wege eine bei allen Dampfsarten in sehr befriedigender Weise zutreffende Beziehung aufgedeckt, welche sich allgemein sehr einfach schreibt:

$$t = a + b\sqrt[4]{p} + \frac{c}{p}.$$

Man sieht, daß hierbei das dritte Glied $\frac{c}{p}$ mit steigender Spannung immer kleiner wird, so daß die Dämpfe, je höher ihre Pressung liegt, um so genauer dem höchst einfachen Gesetze $t = a + bp^{0,25}$ folgen.

Der Wert von c ist überdies gerade bei der Gruppe von Dämpfen, bei welchen das DÜHRING'sche Gesetz am wenigsten zutrifft, wie bei Chlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Äther etc. verschwindend klein, so daß diese Dämpfe mit weit größerer Genauigkeit dem Gesetze

$$t = a + bp^{0,25},$$

als der von DÜHRING angegebenen Formel

$$t_1 = a + bt$$

folgen.

Das letzte Glied obiger Formel bildet also gewissermaßen nur eine Korrektur, deren Bedeutung vielleicht in der Folge noch näher erkannt werden wird. Wie ersichtlich, stellt diese Funktion $m = \frac{c}{p}$ die Gleichung einer gleichseitigen Hyperbel dar, deren Asymptoten mit den Koordinatenachsen zusammenfallen, und stimmt also in der Form mit der isothermischen Kurve ($pv = \text{Konstanz}$) überein.

Für Pressungen unter $p = 1$ verlangt zwar obige Relation noch einer besonderen Korrektur. Doch glaubt auch ZEUNER, daß für so kleine Pressungen auch die Werte, auf welche die mechanische Wärmetheorie führt, nicht ganz sicher sind, und da Vf. ebenfalls die Bedürfnisse der Technik vor allem ins Auge zu fassen beabsichtigt, so beschränkt er sich nur auf Untersuchung der Beziehungen innerhalb der Grenzen von $p = 1$ bis 10, resp. 1 bis 100 Atmosphären.

Vf. bringt nun die von ihm für die verschiedenen Dämpfe gefundenen Formeln zur Mittelung und fügt die danach für verschiedene Spannungen resultierenden Temperaturen, sowie zum Vergleiche die Temperaturen nach REGNAULT (bei Kohlensäure auch nach anderen) bei.

Indem wir bezüglich dieser, in neun Tabellen zusammengesetzten Resultate auf das Original verweisen, lassen wir die für die Dämpfe gefundenen Formeln hier folgen:

Wasserdampf:	$t = 97 p^{0,25} + 8 - \frac{5}{p}$
Kohlensäure:	$t = 63 p^{0,25} - 154,5 + \frac{13,5}{p}$
Quecksilber:	$t = 190,5 p^{0,25} + 175 - \frac{8}{p}$
Alkohol:	$t = 90 p^{0,25} - 8,2 - \frac{3,5}{p}$
Äther:	$t = 108 p^{0,25} - 72,5$
Aceton:	$t = 112,5 p^{0,25} - 56$
Chloroform:	$t = 118,5 p^{0,25} - 58,5$
Schwefelkohlenstoff:	$t = 120 p^{0,25} - 73,5$
Chlorkohlenstoff:	$t = 130 p^{0,25} - 53,3$

(Monatsh. f. Chem. 4. 193—202. März.)

G. Fausserau, *Einfluss des Härtnens auf den elektrischen Widerstand des Glases*. Mit Hilfe des LIPPMANN'schen Elektrometers hat Vf. nach der Methode, die er zur Feststellung der Elektrizitätsleitung des Glases benutzt hatte, nun die Änderungen dieses Widerstandes studiert, die eintreten, wenn man die vorher gehärteten Gläser mehr oder weniger energisch ausglüht. Benutzt wurden kleine cylindrische oder leicht konische Becher, deren beide Flächen von Schwefelsäure bedeckt waren; bei Temperaturen über 80° wurde statt dieser Säure Quecksilber genommen, weil die Schwefelsäuredämpfe durch ihre Niederschläge eine oberflächliche Leitung herstellten.

Nach einer ersten Reihe von Messungen wurde das Glas in ein Sandbad von konstanter, mehr oder weniger hoher Temperatur gelegt und dann langsam abgekühlt, wor-

auf eine zweite Reihe von Messungen des Widerstandes bei derselben Temperatur wie die erste vorgenommen wurden. Die Zeit, welche notwendig ist, um einen Kondensator auf ein bestimmtes Potential zu laden, kann als Maß für den Widerstand des untersuchten Stückes dienen.

Diese Versuche ergaben nun, daß das Härten in hohem Grade den elektrischen Widerstand der verschiedenen Gläser vermindert. Bei einem gehärteten Glase mit Kalkbase, das sechs Stunden lang bei 500° ausgeglüht war und zwischen 35 und 80° untersucht wurde, sind die anfänglichen Widerstände um das Zwei- bis Dreifache vermehrt worden. Bei Krystallglas waren die Unterschiede noch frappanter; ein gehärtetes Stück vermehrte durch Ausglühen seinen Widerstand um das Elffache, während ein nicht gehärtetes Stück nach dem Ausglühen sogar einen geringeren Widerstand zeigte. Nach dem Ausglühen war der Widerstand in beiden fast gleich.

Ein mäßiges Ausglühen, das die vom Härten herrührende Elastizität teilweise verschwinden läßt, hebt auch nur teilweise seine Einwirkung auf den elektrischen Widerstand auf. Ein gehärtetes Krystallglas wurde auf 260° erwärmt und langsam abgekühlt, dadurch stieg der Widerstand von 1 auf 1,8. Als dasselbe Stück dann zwei Stunden auf 450° erwärmt war, wurde der Widerstand 7,2 mal größer.

Der Widerstand eines vor kurzem ausgeglühten Glases fuhr fort, einige Zeit langsam zu wachsen, als wenn er sich nach und nach einem definitiven Gleichgewichtszustande näherte. Der Widerstand eines gehärteten oder nicht gehärteten Glases, das seit lange nicht erwärmt worden war, blieb hingegen unveränderlich. (C. r. 96. 785; Naturf. 16. 175. 5. Mai.)

Julius Löwe, Über die Aufbewahrung von Sauerstoffgas im Zinkgasometer. PFAUNDLER brachte vor kurzem (82. 554) eine Notiz über eine Explosion eines Sauerstoffgasometers aus Zinkblech, welcher der Vf. die nachstehende kurze Mitteilung beifügt. Um das Sauerstoffgas, sowie die atmosphärische Luft, welche beide bei der Elementaranalyse organischer Körper Verwendung finden, vor einer Verunreinigung mit Kohlensäure aus der Luft oder vor sauren Dämpfen der Luft des Laboratoriums zu schützen, stellt Vf. schon seit vielen Jahren dieselben über Kalkwasser. Zu diesem Zwecke bringt man 20–30 g frisch gelöschten Kalk als Pulver in einen starken Leinwandbeutel, schnürt denselben oberhalb der Füllung mit Bindfaden zu und hängt denselben in die Nähe der Ausflußröhre des Wassergefäßes des Gasometers. Auf diese Art erlangt man die Sicherheit, daß alle Kohlensäure, sowie die sauren Dämpfe, welche das Wasser des Gasometers mit der Zeit aus der Luft absorbiert, durch das Kalkhydrat neutralisiert und für die Arbeit unschädlich gemacht werden. Dieses Verfahren liefert bei der Elementaranalyse noch den weiteren Vorteil, daß die Kali- oder Natronlauge, welche man zum Waschen der Gase vorschlägt, für lange Zeit ganz kaustisch bleibt und dadurch eigentlich weniger zur Reinigung der Gase, sondern mehr als Merkzeichen für den Gasstrom dient und dessen Regulierung gestattet. Der Leinwandbeutel mit dem Kalkpulver kann nach längerem Gebrauche leicht erneuert werden und hat sich bei dessen Gebrauch nach vielen Jahren niemals eine Störung ergeben. (WIED. Ann. 18. 176.)

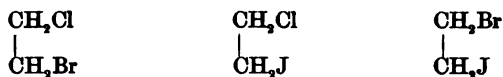
4. Organische Chemie.

J. W. James, Über Äthylenchlorobromid und Abkömmlinge des Äthylenchlorosulfocyanids. (Journ. Chem. Soc. 43. 37–45. Febr.; C.-Bl. 1883. 49.)

L. Henry, Über die verschiedene Reaktionsfähigkeit der Halogene in den gemischten Haloidäthern. 1. Teil. Äthylverbindungen. Beim Studium der organischen Verbindungen vom dynamischen Gesichtspunkte aus handelt es sich um die Beantwortung der folgenden Frage: „Wenn eine Verbindung gegeben ist, welche den Kohlenwasserstoff $C_n H_m$ und die Radikale X, X', X'' . . . von verschiedener Natur, aber von analoger oder äquivalenter Funktion enthält, und man läßt darauf ein anderes Agens Y wirken, welches jene Radikale angreifen oder verdrängen kann, so fragt es sich, in welchem Verhältnisse und in welcher Ordnung dies geschieht, für den Fall, daß Y zu einer vollständigen Reaktion unzureichend ist“.

Folgende Versuche sollen ein Beitrag zur Lösung dieser Frage sein.

Die Körper, mit welchen der Vf. zuerst Versuche angestellt hat, sind die Äthylenderivate:



Diese Äther sind diprimär; die Halogene besitzen demnach ihr Maximum von Reaktionsfähigkeit, und wenn sich hierin eine Differenz zeigen sollte, so könnte sie nur von

der Natur dieser Körper abhängen. Die folgenden Versuche beziehen sich zunächst nur auf das Äthylchlorobromid.

1. *Kalk.* Ein Molekül Kaliumhydrat in alkoholischer Lösung wirkt auf ein Molekül Äthylchlorobromid rasch und energisch unter schwacher Erhitzung ein; es entweicht Chloräthylen und Bromkalium scheidet sich ab. Letzteres ist fast absolut rein.

2. *Natriumäthylat* in alkoholischer Lösung bringt ebenfalls, in äquivalenten Mengen angewendet, eine der vorigen identische Reaktion hervor unter Bildung von Monochloräthylen und reinem Bromnatrium. Das Chloräthylen entwickelt sich bei diesen beiden Reaktionen in fast theoretischer Menge; übrigens wurde konstatiert, daß es nicht mit Acetylen gemischt ist.

3. *Phenolkalium.* Bei Anwendung gleicher Äquivalente verläuft die Reaktion so, daß ein Teil Chlorobromid sich in Chloräthylen umwandelt, der größere Teil aber, Monochloräthylphenol, $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{CH}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)$, als festen, krystallinischen, bei 25° schmelzenden und bei 221° siedenden Körper bildet; in beiden Fällen scheidet sich Bromkalium ab.

4. *Kaliumacetat.* Ein Molekül desselben in alkoholischer Lösung wirkt auf ein Molekül Äthylchlorobromid beim Erwärmen im Wasserbade am Rückfluskkühler langsam ein. Nach einiger Zeit konnte man die Bildung von Äthylchloracetat, $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{CH}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$, nachweisen und zugleich hatte sich ein reichlicher Niederschlag von reinem Bromkalium gebildet.

5. *Sulfocyankalium.* Die Reaktion dieses Salzes in alkoholischer Lösung bei gleichen Molekülen ist bereits 1879 von N. JAMES (Journ. pr. Chem. 20. 352) untersucht worden. Er erhielt hauptsächlich Chlorsulfocyanäthyl, $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{CH}_2\text{CNS}$. Das sich abscheidende Kalisalz ist von JAMES nicht untersucht worden. Nach des Vf.s Versuchen besteht dasselbe aus einem Gemenge von Bromkalium und einer sehr geringen Menge Chlorkalium.

6. *Natriumacetessigäther.* Ein Molekül Acetessigäther mit einem Atom Natrium in Alkohol gemischt wirkt auf ein Molekül Äthylchlorobromid langsam ein; beim Erhitzen im Wasserbade am Rückfluskkühler beobachtet man allmählich eine Abscheidung von Bromnatrium in Form eines gelblichen feinen Pulvers. Die Analyse hat gezeigt, daß der Niederschlag auf 13 Moleküle NaBr nur ein Molekül NaCl enthält; außerdem war eine gewisse Menge Chloracetessigäther entstanden, eine Verbindung, auf welche der Vf. noch zurückkommen wird.

7. *Natriumjodid.* Ein Molekül trocknes Jodnatrium, in Alkohol gelöst, wirkt auf ein Molekül Äthylchlorobromid bei gelindem Erwärmen leicht ein; die Flüssigkeit wird gebräunt infolge der Abscheidung von Jod, und zu gleicher Zeit bildet sich ein reichlicher krystallinischer Niederschlag, welcher aus $2\text{NaBr} + \text{NaCl}$ besteht.

Silbernitrat. Vf. ließ Silbernitrat auf Äthylchlorobromid in soviel Alkohol einwirken, daß zwar das erstere, aber nicht das letztere sich vollständig darin lösen konnte. Die Reaktion ist vollständig glatt.

Es wurden erst beide Körper zu gleichen Molekülen angewendet und eine Zeit lang am Rückfluskkühler im Wasserbade erhitzt. Hierbei ging das Silbernitrat in einen weißen voluminösen Niederschlag über. Aus dem alkoholischen Filtrate wurde durch Wasser eine schwere Flüssigkeit abgeschieden, welche ein Gemenge von Chlorobromid (Siedep. 108°) und Äthylchlornitrat, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{NO}_2)$ (Siedep. 150°), ist. Der Silberniederschlag bestand aus reinem Silberbromnitrat, $\text{Ag}_2\text{Br}(\text{NO}_2)$. Die Menge desselben entspricht genau der Menge des angewendeten Silbernitrates, und es ist dies gewiß der einfachste Weg, um dieses interessante Salz zu erhalten, aus dessen Bildung unter diesen Bedingungen hervorgeht, daß das Molekül des Silbernitrates $\text{Ag}(\text{NO}_2)-\text{Ag}(\text{NO}_2)$ ist. Durch die Bildung dieses Bromnitrates erklärt es sich auch, daß bei der oben angegebenen Reaktion die Hälfte des Chlorbromides intakt bleibt. Um eine vollständige Reaktion zu haben, ist es nötig, eine doppelt so große Menge Silbernitrat anzuwenden.

Dies geschah bei dem folgenden Versuche. Das Silbernitrat zeigt also genau die Differenz in der Reaktionsfähigkeit, welche zwischen dem Chlor und dem Brom besteht.

Es folgt aus der Gesamtheit dieser Versuche, daß die metallhaltigen Reagenzien ausschließlich oder fast ausschließlich auf das Brom des Äthylchlorobromides einwirken. (C. r. 96. 1062-65. [9.] April.)

In einem zweiten Teile seiner Arbeit teilt der Vf. seine Versuche mit Äthylchlorojod, $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{CH}_2\text{J}$, mit.

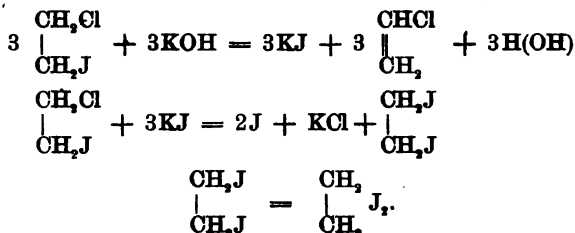
1. *Silbernitrat.* Die Reaktion verläuft wie mit dem Chlorobromid und zeigt dieselben Phasen, aber sie geht leichter und rascher von statten. Das Resultat ist fast nur Äthylchloronitrat und ganz zu Anfang Silberjodonitrat, $\text{Ag}_2\text{J}(\text{NO}_2)$. Letzteres bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb der alkoholischen Flüssigkeit und verwandelt sich dann nach längerem Erhitzen in reines Silberjodid. Die Eigenschaften des Silberjodonitrates sind analog den der entsprechenden Bromverbindung.

2. *Silberacetat*. Gleiche Moleküle beider wirken im Wasserbade langsam aufeinander ein unter Bildung von Äthylenchloroacetat, welches bei 145° siedet, und Silberjodid.

Alkalische Reagenzien. Das Äthylenchlorojodid reagiert auf die Verbindungen der Alkalimetalle weniger einfach und weniger glatt, als das Chlorobromid; die Reaktion beginnt unter Bildung von alkalischem Jodid, aber sie wird nach längerer Zeit, mitunter auch sofort durch die Abscheidung von Jod verwickelt, welches die Folge der Zersetzung des durch Einwirkung des alkalischen Jodids auf das Chlorojodid zuerst entstehenden Äthylenjodids ist. Durch einen direkten Versuch konnte die Leichtigkeit und Schnelligkeit, mit welcher das Äthylenchlorojodid auf die alkalischen Jodide und besonders auf das Jodkalium bei Gegenwart von Alkohol reagiert, nachgewiesen werden, wobei sich Jod abscheidet, welches die Flüssigkeit intensiv braun färbt. Die Einwirkung von kaustischem Kali auf C_2H_5ClJ ist besonders instruktiv in bezug auf die Aufeinanderfolge der verschiedenen Wirkungen.

3. *Kaustisches Kali*. Ein Äquivalent reines Kali und ein Äquivalent Chlorojodid wurden in Alkohol gelöst. Die Reaktion geht in der Kälte nur langsam von statten; rascher beim Erwärmen im Wasserbade; es entwickelt sich Chloräthylen, C_2H_5Cl , und ein unlösliches Salz, welches fast ganz reines Jodkalium ist, scheidet sich ab. Bei einem anderen Versuche, bei welchem die Einwirkung länger fortgesetzt wurde, färbte sich die Flüssigkeit stark braun und das sich abscheidende Salz war ein Gemenge von $2KJ + KCl$. Hieraus folgt, daß die erste Wirkung sich nur auf das Jod erstreckt. Das Chlorkalium ist ein sekundäres Produkt, welches durch die Einwirkung des Kernes $-CH_2Cl$ auf das zuvor gebildete Jodkalium entsteht.

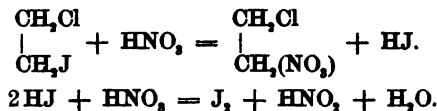
Man kann hiernach die Reaktion durch folgende Gleichungen ausdrücken:



Hiernach wird die Hälfte des im Chlorojodid enthaltenen Jods abgeschieden und diese sekundäre Reaktion beginnt, sobald drei Viertel des Kalis in Jodkalium umgewandelt sind.

4. *Natriumäthylat*. Ein Atom Natrium, in etwa seinem zwölffachen Gewichte absoluten Alkohols gelöst, wirkt auf ein Molekül Äthylenchlorojodid nach einiger Zeit ein; es entwickelt sich bei gelindem Erhitzen regelmäßig C_2H_5Cl ; die Flüssigkeit ist zuerst farblos, wird dann gelb und zuletzt stark braun; wenn das Jodnatrium unlöslich ist, so bemerkt man erst gegen das Ende einen Absatz von Chlornatrium. Der Vf. hat konstatiert, daß das sich entwickelnde Gas frei von Acetylen ist, aber es enthält, wie vor auszusehen war, eine gewisse Menge Äthylen.

5. *Salpetersäure*. Salpetersäure reagiert energisch auf das Äthylenchlorojodid: bei gelinder Erwärmung wird Jod ausgetrieben und reichliche Mengen roter Dämpfe entweichen.



Das Äthylenchloronitrat, welches übrigens in der Salpetersäure gelöst bleibt, wird nach längerer Zeit oxydiert und in Monochloressigsäure umgewandelt. Nach der mechanischen Abscheidung des Jods kann man letzteres mittels Äther trennen.

Bei diesen Reaktionen ist also das Jod dasjenige Halogen, welches ausschließend oder fast ausschließend bei der ersten Einwirkung angegriffen wird.

Schließlich hat der Vf. auch noch das Äthylenchlorobromid, CH_2Br-CH_2J , untersucht und gefunden, daß es noch weniger glatte Reaktionen giebt, als das Chlorojodid, besonders mit alkalischen Reagenzien.

Die Einwirkung derselben, welche übrigens sehr leicht von statten geht, ist immer mit der Abscheidung großer Mengen von Jod verbunden, was auch nicht anders sein kann, da der Kern $-CH_2Br$ auf das alkalische Jodid, welches das erste Reaktionsprodukt ist, noch energischer einwirkt, als der Kern $-CH_2Cl$.

Folgendes sind die Resultate:

1. *Kaustisches Kali*. Ein Molekül kaustisches Kali und ein Molekül Bromojodid, in Alkohol gelöst, reagieren bei gelindem Erwärmen lebhaft aufeinander ein unter Entwicklung eines knoblauchartigen Geruches, welcher nur von Äthylenbromid herrühren kann unter gleichzeitiger reichlicher Fällung eines Alkalisalzes, welches ein Gemenge von KJ und KBr ist. Die Reaktion geht in der Kälte weiter, und nach einigen Stunden ist die Flüssigkeit dunkelbraun geworden, während ein reichlicher Niederschlag, der noch mehr Bromkalium enthält als der erste, abgeschieden wird.

2. *Silbernitrat*. Die Reaktion beginnt in Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung eines gelben Niederschlages von Jodsilber; bald färbt dieser sich dunkler und zuletzt citronengelb.

3. *Salpetersäure*. Die Einwirkung ist noch lebhafter, als auf das Chlorojodid. Jod wird abgeschieden und reichliche Mengen roter Dämpfe entwickeln sich. Das Produkt der Oxydation ist hier reine Monobromessigsäure, $\text{CH}_2\text{Br.CO.OH}$.

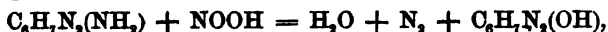
4. *Antimonpentachlorid*, SbCl_5 . Ein Molekül SbCl_5 auf zwei Moleküle Bromojodid geben eine noch energischere Wirkung als mit Äthylenbromid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$. Reichliche Mengen Jod werden abgeschieden. Das Produkt besteht zum größten Teile aus Chlorobromid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClBr}$, gemengt mit einer kleinen Menge Chlorojodid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClJ}$.

Faßt man die Gesamtheit der hier erhaltenen Resultate ins Auge, so ist man berechtigt, auszusprechen, daß in bezug auf die Reaktionsfähigkeit die Differenz zwischen Chlor und Brom größer ist, als zwischen Brom und Jod. (C. r. 96. 1149—52. [16.*] April.)

W. H. Perkin, Über die *Kondensationsprodukte des Isobutylaldehyds*. (Journ. Chem. Soc. 43. 90—101. Febr.; C.-Bl. 1883. 50.)

W. H. Perkin, Über die *Kondensationsprodukte des Önanthols*. (Journ. Chem. Soc. 43. 45—89. Febr.; C.-Bl. 1883. 50. 137.)

Ernst v. Meyer, *Zur Kenntnis des Kyanmethins*, $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2$. Es wurde zuerst von BAYER durch Einwirkung von Cyanmethyl auf Natrium dargestellt. Es ist dem Kyanäthin (S. 51) sehr ähnlich. Das bei der Darstellung aus Cyanmethyl und Natrium sich entwickelnde Gas ist reines Methan, nicht wie BAYER angibt, Äthan. Das Kyanmethin giebt mit salpetersaurem Silber das Doppelsalz $(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2)_2\text{AgO.NO}_3$, und verwandelt sich durch Einwirkung von salpetriger Säure (analog dem Kyanäthin) unter Stickstoffentwicklung in die entsprechende Oxybase



deren salpetersaures Salz lange Büschel von glänzenden Nadeln bildet. Brom wirkt auf Kyanmethin in saurer Lösung viel leichter und glatter ein, als auf Kyanäthin, indem sich dabei Bromkyanmethin, $\text{C}_2\text{H}_2\text{BrN}_2$, bildet. Dieses ist bereits von BAYER beschrieben. Eine oxydierende Wirkung des Broms (wie beim Kyanäthin) konnte nicht beobachtet werden. (Journ. pr. Chem. 27. 152—56. Leipzig.)

Faustin Rasinski, Über *Biuretdihyanamid*. Nach den Beobachtungen von BAUMANN (75. 470) entsteht beim Schmelzen von kohlen saurem Guanidin mit Harnstoff Dicyandiamidin gemäß der Gleichung:

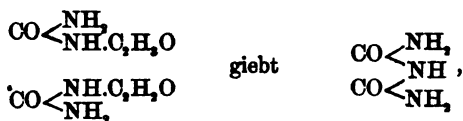


Es bot nun ein gewisses Interesse, das Verhalten substituierter Harnstoffe beim Erhitzen mit kohlen saurem Guanidin zu prüfen, namentlich in Hinsicht auf die nahe Beziehung der eventuell entstehenden substituierten Dicyandiamine zu den Körpern der Harnsäuregruppe. Da aus der Reihe der substituierten Harnstoffe Acetylarnstoff relativ am leichtesten durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Harnstoff zu beschaffen ist, so hat Vf. diesen Körper mit kohlen saurem Guanidin zum Schmelzen erhitzt und gefunden, daß die beiden Substanzen unter reichlicher Ammoniakentwicklung aufeinander einwirken. Die Analysen des so erhaltenen Produktes ergaben jedoch, daß es nicht mehr ein Derivat des Acetylarnstoffes, sondern des Biurets war.

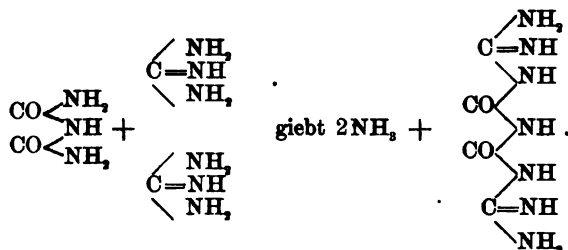
Wird ein Gewichtsteil Acetylarnstoff mit $\frac{2}{3}$ Gewtln. kohlen sauren Guanidins innig gemengt und sodann erhitzt, so findet schon bei 115° reichliche Ammoniakentwicklung statt, welche bei 140° , wo die Masse zu schmelzen beginnt, noch viel heftiger wird. Wenn bei längerem Erhitzen auf 140 — 150° die anfängliche dünnbreitige Masse wieder fest wird, so ist die Reaktion wesentlich vollendet. Die erkaltete Schmelze wurde mit viel Wasser ausgekocht und filtriert. Aus dem Filtrate scheidet sich teils beim Erkalten, teils beim Konzentrieren der Lösung auf dem Wasserbade das neue Produkt als ein amorpher weißer Niederschlag aus. Dieser Niederschlag löst sich leicht in fixen Alkalien oder in Mineralsäuren auf. Aus der sauren Lösung fällt Ammoniak, im Überschuße zugesetzt, die Substanz in amorphen voluminösen Flocken wieder aus. Der Körper, der nur sehr schwach basische Eigenschaften zeigt, hat in seinem Verhalten die größte Ähnlichkeit

mit dem Ammelin. Beim Verdampfen seiner salz- oder schwefelsauren Lösung scheidet sich ein krystallinisches Salz ab, das jedoch schon durch Wasser zerlegt wird und das trotz mehrfachen Umkrystallisierens aus heißer Säure nie unter dem Mikroskope ein homogenes Aussehen hatte. Dagegen gelang es dem Verf., das salpetersaure Salz, das in schönen rhombischen Nadeln krystallisiert, rein darzustellen. Man erhält dieses Salz am zweckmäßigsten durch Auflösen der Base in nicht zu verdünnter heißer Salpetersäure, etwa von 1,1 spez. Gewicht.

Beim Erkalten krystallisiert das Salz aus, jedoch nicht ganz rein, indem den Krystallen noch amorphe Körner beigemengt sind, die erst nach fünf- bis sechsmaligem Umkrystallisieren verschwinden. Das Salz krystallisiert wasserfrei. Die Reaktion beim Erhitzen von Acetylharnstoff mit Guanidincarbonat verläuft jedenfalls in der Weise, daß zunächst aus zwei Molekülen Harnstoff unter Austritt der Acetylsäure sich Biuret bildet, welches dann mit zwei Molekülen Guanidin die neue Base giebt.



und dann:



Ähnlich wie bei der Bildung des Glykocyamins durch Erhitzen von Glykokoll mit kohlen-saurem Guanidin geht auch hier das Guanidin unter Abspaltung von Ammoniak in Cyanamid über, weshalb Vf. auch die neue Base mit dem Namen Biuretdicyanamid bezeichnet. Es gelang nicht, Metallverbindungen der Base zu erhalten. Die salpetersaure Lösung, mit Silbersalpeter versetzt, bleibt klar. Durch Zusatz von ammoniakalischem Silber zur salpetersauren Lösung wird nur die freie Base gefällt. Mit Natronlauge und Kupfersulfat giebt sie weder einen Niederschlag, noch die für Biuret charakteristische rote Färbung. (Journ. pr. Chem. 27. 157—59. Febr. Bern.)

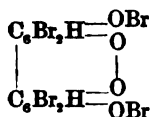
G. Gustavson, Über die Ursachen des größeren Effektes bei Reaktionen mit geringen Mengen Aluminiumchlorid und -bromid. Wird die Verbindung $\text{AlBr}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5$ mit Toluol geschüttelt, so verbindet sich letzteres mit einem Teile Bromaluminium unter Verdrängung von Benzol. Ebenso wirkt Cymol. Es teilt sich somit das Bromaluminium unter die aromatischen Kohlenwasserstoffe, womit sich der größere Effekt der Reaktion bei Gegenwart geringer Mengen von Haloidverbindungen des Aluminiums erklärt. (Zurn. rusk. chim. obsc. 14. 354. Dez. [4. Nov.] 1882.)

W. H. Perkin, Diazoderivate des Nitrobenzoylaminids. (Journ. Chem. Soc. 43. 111 bis 112. März; C.-Bl. 1883. 181.)

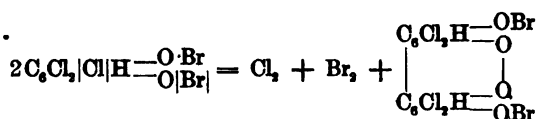
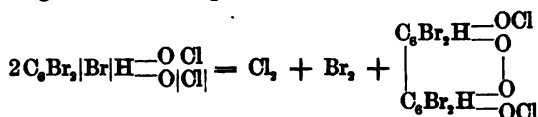
A. Klepl, Verhalten der Oxybenzoesäure gegen Ätzbaryt. Salicylsäure und Paraoxybenzoesäure zersetzen sich schon beim Erhitzen über 220° leicht in Phenol und Kohlen-säure, während Oxybenzoesäure bei 300° sich schwärzt, ohne daß Phenol gebildet wird, und auch bei noch stärkerem Erhitzen nur spurenweise Phenol liefert. Sogar wenn man ein inniges Gemenge von zwei Molekülen Oxybenzoesäure mit drei Molekülen Ätzbaryt, welche zur vollständigen Zersetzung der Säure ausreichend wären, auf etwa 350° erhitzt, wird kein Phenol gebildet. Die Oxybenzoesäure bleibt unverändert. Jene Zersetzung geschieht aber bei derselben Temperatur glatt und vollständig, wenn man statt drei Moleküle Ätzbaryt deren sieben anwendet. Diesem Verhältnisse entsprechende Mengen von Oxybenzoesäure und krystallisiertem Barythydrat wurden in einer Eisenschale unter Umrühren zur Trockne erhitzt und pulverisiert. Das Pulver, in einem Körbchen mittels Metallbades auf 350° erhitzt, blähte sich stark auf, indem der überschüssig zugesetzte Ätzbaryt das bei der Reaktion frei werdende Wasser band. Die so erhaltene schaumige, weißliche Masse wurde mit Salzsäure zersetzt und mit Wasserdämpfen destilliert. Im Destillate befand sich fast die berechnete Menge Phenol, welches chemisch rein war, das be-

kannte Verhalten gegen Bromwasser und Eisenchloridlösung zeigte und bei 42° schmolz. (Journ. pr. Chem. 27. 159–60. Febr.)

Rudolf Benedikt, Über *Chlor- und Bromoxylderivate des Benzols* (79. 503). Erhitzt man Tribromresorcinbrom, $C_6Br_3H(OBr)_2$, auf 150 bis 160°, so erhält man einen Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_6Br_3HO_2$, welchem Vf. in einer früheren Mitteilung die Formel:



zu studieren. Falls die obige Formel richtig ist, war zu erwarten, daß sich diese beiden Körper dabei nach folgenden Gleichungen zersetzen:



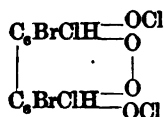
und somit gleiche Moleküle Chlor und Brom abgeben. Das Studium der Produkte, welche bei der Einwirkung von Chlor auf Tribromresorcin und von Brom auf Trichlorresorcin entstehen, hat zwar andere Resultate ergeben, aber auch diese sind in vollkommen befriedigenden Einklang mit der Formel des „Debrom-Tribromresorcinbroms“ zu bringen, so daß Vf. nun nicht mehr ansteht, diese Verbindung endgültig als *Dibromoxyltetra bromdiphenochinon* zu bezeichnen.

Die vorliegende Mitteilung enthält außerdem die Beschreibung zweier neuer Phenol-derivate. Es sind dies:

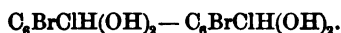
$C_6Cl_3H_2OCl$, *Trichlorphenolchlor*, und $C_6Cl_3H_2OBr$, *Trichlorphenolbrom*.

1. *Derivate des Resorcins*. Trichlorresorcinbrom wurde durch Einwirkung von Bromwasser auf mit verdünnter Salzsäure fein zerriebenes Trichlorresorcin dargestellt. Die Analyse ergab die Formel $C_6Cl_3H_2(OBr)_2$. Beim Erhitzen auf 130–140° tritt Zersetzung ein. Die Zersetzung ist keine glatte. An den kälteren Teilen findet sich eine geringe Menge einer krystallinischen Substanz ansublimiert, der größte Teil des Rückstandes besteht aber aus einer nicht krystallisierbaren firnisartigen Masse, welche sich in Äther und Alkohol leicht löst und die größte Ähnlichkeit mit den durch Erhitzen von Tribromphenolbrom und von Dibromoxyltetra bromdiphenochinon erhaltenen Substanzen zeigt, hingegen vollständig verschieden von dem Dibromoxyltetra bromdiphenochinon selbst ist.

Monochlordibromresorcin-Chlorobrom, $C_6ClBr_2H-O \begin{array}{c} Cl \\ | \\ Br \end{array}$, wurde durch Einwirkung von Chlor auf Tribromresorcin dargestellt; kleine gelbe Krystalle, welche unzersetzt schmelzen, sich aber bei 175° unter Abspaltung von einem Molekül Brom zersetzen. Das Zersetzungsprodukt ist seinem ganzen Verhalten nach Dichloroxyldichlordibromdiphenochinon:



also ein Analogon des im Eingange erwähnten Zersetzungsproduktes des Tribromresorcinbroms, dem es auch in allen seinen Eigenschaften gleicht. Mit Zinn und Salzsäure verwandelt es sich in Dichlordibrom-tetraoxydiphenyl:



Der Vf. vergleicht im Anschlusse hieran das Verhalten der vier bis jetzt bekannten Pentahalogenresorcine: Trichlorresorcinchlor, Trichlorresorcinbrom, Monochlordibromresorcinchlorbrom, Tribromresorcinbrom.

II. *Derivate des Phenols*. Trichlorphenolchlor, $C_6Cl_3H_2OCl$; dargestellt durch Auflösen von Trichlorphenol in verdünnter Kalilauge, Zusatz von rauchender Salzsäure und Ein-

leiten von Chlor. Glänzende Krystalle des rhombischen Systemes, bei 119° schmelzend. Färbt sich mit konzentrierter Kalilauge schön blau; entwickelt mit konzentrierter Schwefelsäure reichlich Salzsäure und wird zu Trichlorphenol.

Trichlorphenolbrom, $C_6Cl_3H_2OBr$; dargestellt durch Auflösen von Trichlorphenol in verdünnter Kalilauge, Zusatz von konzentrierter Salzsäure und überschüssigem Brom. Kleine, wenig gefärbte Krystalle, welche bei 99° schmelzen. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entweicht Brom und es hinterbleibt eine amorphe Masse. Durch Einwirkung von Schwefelsäure verwandelt es sich in Trichlorbromphenol, $C_6Cl_3Br.OH$; verhält sich also dem Tribromphenolbrom vollständig analog. (Monatsh. f. Chem. 4. 223 bis 236. März.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Bourquelot, Über die *Eigenschaften des Invertins*. Man weiß, daß eine Flüssigkeit, in welcher Hefezellen schwimmen, ein lösliches Ferment enthalten, das die Eigenschaft besitzt, den Rohrzucker zu invertieren, weshalb es den Namen Invertin erhalten hat. Wenn die Hefe sich in einer Lösung von Saccharose befindet, so wird der Zucker zuerst durch das Invertin gespalten und dann erst tritt die Gärung ein, welche sich sowohl auf die Glykose, als auch auf die Lävulose erstreckt. Im Laufe seiner Untersuchungen über die Verdauung der stärke- und zuckerartigen Körper durch die niederen Tiere wurde der Vf. darauf geführt, zu versuchen, ob sich die Bierhefe in bezug auf die Maltose nicht vielleicht ebenso verhält, wie zum Rohrzucker; allein es ergab sich, daß die Maltose direkt und ohne vorgängige Spaltung gärt, daß also das Invertin ohne Einwirkung auf die Maltose ist. Der Vf. hat ferner Versuche angestellt, um zu entscheiden, ob die Ansicht, daß das Invertin auch die Stärke in Zucker umwandeln könne, begründet ist. Hierbei ist es nötig, zu entscheiden, von welcher Herkunft die Hefe, welche das Invertin liefert, ist.

Stammt sie aus den Brauereien, so ist nicht anzunehmen, daß sie Diastase enthalte, was aber sehr wohl der Fall ist, sobald sie, was jetzt meistens geschieht, aus Mais oder Roggenmehl unter Zusatz von Malz dargestellt ist. Letztere verwendete Vf. zu seinen Versuchen. 50 g solcher Hefe wurden in 100 ccm destilliertem Wasser verteilt und filtriert. Auf diese Weise erhielt man ein Filtrat Nr. 1. Die auf dem Filter gebliebene Stärke wurde ebenfalls in derselben Menge Wasser verteilt und ebenso behandelt und dann noch ein drittes und viertes Mal, wodurch man die Filtrate Nr. 2, 3 und 4 erhielt. Jede dieser Flüssigkeiten enthielt Invertin, denn sie verwandelten den Rohrzucker rasch in Invertzucker. Als man dieselben aber der Reihe nach mit Stärkekleister versetzte, so konnte nur bei der ersten eine einigermaßen merkliche Zuckerbildung konstatiert werden. Das Gemisch wurde mit Jod braun gefärbt und reduzierte die Zuckerlösung; die Saccharifikation blieb aber durchaus eine unvollkommene, denn selbst nach 24 Stunden trat noch mit Jod Braunfärbung ein. Kurz, die Lösung Nr. 1 verhält sich wie eine an Diastase sehr arme Lösung.

Das Gemenge Nr. 2 wurde nach 24 Stunden auf Jodzusatz blau und bewirkte eine sehr schwache Reduktion der Kupferlösung. Nr. 3 und 4 dagegen wirkten auf die Kupferlösung gar nicht mehr. Hieraus folgt, daß die saccharifizierende Wirkung der ersten nur noch einem Gehalte an Diastase zugeschrieben werden kann und daß die Hefe, d. h. das Invertin, selbst ohne Einwirkung auf das Stärkemehl ist. (Journ. Pharm. Chim. [5.] 7. 131–34. Februar.)

P. F. Frankland und F. Jordan, Über die *Gase, welche sich bei der Umwandlung des Grasses in Heu entwickeln*. Das sich aus fein geschnittenem Grasse entwickelnde Gas wurde über Quecksilber aufgefangen. In atmosphärischer Luft und bei 15° hatten sich in drei Tagen 3 ccm und in dreizehn darauf folgenden Tagen noch 4 ccm Gas entwickelt. Das erste bestand aus 46,35 p. c. CO_2 , -0,07 p. c. O, 53,58 p. c. N; das zweite aus 85,33 p. c. CO_2 , 0,00 O, 14,67 N. Andere Versuche wurden ausgeführt, indem man das Gras mit einer Atmosphäre von Kohlensäure, Wasserstoff oder Sauerstoff umgab; die hier erhaltenen Resultate waren den obigen gleich. Hieraus schlossen die Vff., daß die Atmosphäre, welche das Gras umgibt, weder auf das Volum, noch auf die Zusammensetzung der Gase einen wesentlichen Einfluß ausübt. Das Gras erleidet in allen Fällen eine rasche Oxydation, entweder auf Kosten des freien Sauerstoffes der Atmosphäre, oder, wenn dieser fehlt, durch den in dem Grasse enthaltenen gebundenen Sauerstoff. Ist Luft vorhanden, so ist das entwickelte Gas reich an Stickstoff. Bei 36° wurde mehr Gas entwickelt, als bei 15° . In allen Fällen ist Kohlensäure das Hauptprodukt, während Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe nur in sehr geringen Mengen auftreten. Die Vff. haben ähnliche Versuche ausgeführt, indem sie das Gras unter Wasser tauchten. Hierbei wurde eine etwa fünfmal so große Menge Gas entwickelt als vorher, und zwar war das Gas

reich an Wasserstoff, welcher ohne Zweifel einer durch Bakterien verursachten Milchsäuregärung entstammt. Im Wasser wurde Essigsäure, Milchsäure und, wie es scheint, auch Propionsäure gefunden. Enthielt das Wasser Phenol oder Quecksilberchlorid, oder war das Gras zuvor gedämpft worden, so entwickelten sich keine Gase. (Chem. News 47. 200. 27. [19.] April. London, Chem. Soc.)

H. Ott, *Stickstoffhaltige Derivate der Mekonsäure und ihre Umwandlung in Pyridin*. (Journ. pr. Chem. 27. 257—94. April. Leipzig, KOLBE's Labor.; C.-Bl. 1883. 265.)

Ernst v. Brücke, *Über das Alkophyr und über die wahre und die sogen. Biurelreaktion*. (Monatsh. f. Chem. 4. 203—22. März.)

v. Ott, *Bildung von Serumalbumin im Magen*. Über die Form, in welcher die Eiweißstoffe in das Blut aufgenommen werden, sind diametral entgegengesetzte Ansichten aufgestellt worden. Nach den einen macht das Eiweiß im Verdauungskanal eine Reihe von chemischen Veränderungen durch, bis es zu Pepton umgewandelt, als solches ins Blut aufgenommen und hier rasch verarbeitet und assimiliert wird. Dagegen spricht jedoch die Thatsache, daß in dem Speisensaft auf dem Wege vom Darm zum Blute niemals Pepton nachgewiesen werden konnte, und daß diese Eiweißform direkt dem Blute, wenn auch in kleinen Mengen zugeführt, auf den Organismus schädlich wirkt.

Nach der Ansicht anderer sollten die Eiweißkörper durch die Darmwand treten, ohne zuvor in Pepton umgewandelt werden, nur in verflüssigter Form. Da aber auch hiergegen manche physiologische Thatsachen sprechen, war der Ort, an welchem die Verdauungsprodukte in Blutbestandteile übergehen, und namentlich die Art, wie dies geschieht, unbekannt.

Eine in einem anderen Gebiete der experimentellen Physiologie gefundene Thatsache hat nun Vf. Gelegenheit gegeben, einen Beitrag zur Lösung der Frage über den Ort der Umwandlung des Nahrungseiweiß in Eiweiß der Blutflüssigkeit zu liefern. Durch KRONECKER und seine Schüler war nämlich dargethan, daß ein Froschherz durch 0,6 p.c. Kochsalzlösung gänzlich ausgewaschen, leistungsfähig wird, beim Durchspülen von Blut oder Serum aber seine frühere Energie wieder erlangt; während Lösungen anderer Eiweißkörper, wie von Myosin, Santonin, Pepton, Casein, Eiereiweiß und anderen nicht im stande waren, das Froschherz zu ernähren.

Vf. wiederholte zunächst die Versuche über die Wirkung von Peptonlösung und einiger anderer Eiweißsorten auf das Froschherz, namentlich solcher, welche bei der Magen- und Pankreasverdauung als Übergangsprodukte entstehen, und fand die früheren Angaben bestätigt; alle waren sie nicht im stande, das ausgewaschene Froschherz zu ernähren, während dies mit dem Blutserum, resp. einer Lösung von Serumalbumin, ausgezeichnet gelang. Er konnte nun an die Untersuchung der Frage gehen, an welcher Stelle des Körpers die Umwandlung des Peptons in Serumalbumin vor sich gehe, wenn er das Froschherz mit Flüssigkeiten des Verdauungskanales füllte, die an verschiedenen Stellen des Übertrittes vom Innern des Darmes durch dessen Wandung zu den Chylusgefäßen entnommen waren und jedesmal die Leistungsfähigkeit desselben beobachtete.

Es stellte sich dabei heraus, daß nicht nur der Speisensaft, sondern schon der Darminhalt, selbst das Herz zu ernähren befähigt ist, also Serumalbumin enthalte, und Verf. untersuchte daher weiter die Wirkung der verschiedenen Abschnitte des Verdauungskanales auf Lösungen von solchen Eiweißstoffen, welche das Froschherz nicht zu ernähren vermögen. Das Ergebnis der eingehenden, sorgfältig ausgeführten Versuche war, daß nicht nur der Darminhalt das ausgewaschene Froschherz beleben konnte, sondern auch der Mageninhalt hatte die Fähigkeit, das durch Kochsalzlösung zum Stillstande gebrachte Herz wiederum leistungsfähig zu machen. Da diese Versuche über die Magenwirkung mit verschiedenen Eiweißkörpern angestellt wurden und nach einem hinreichend langen Aufenthalte im Magen stets positive Resultate ergaben, bewiesen sie, daß schon der Magen alle Mittel enthält, um die eingenommenen Eiweißkörper vollkommen, d. h. bis zum Serumalbumin den Geweben zu assimilieren. (Arch. für Physiol. 1883. 1; Naturf. 16. 176. 5. Mai.)

Kleine Mitteilungen.

Verzinkung und Verbleiung von Eisen, nach O. LEONHARDT. a. *Verzinkung*. Hierzu bedarf es zunächst der Reinigung der Gegenstände in verdünnte Salzsäure enthaltenden Bottichen von verschiedener Größe und Gestalt, meist aus Holz mit Bleiüberzug, zuweilen aus mit Asphalt überzogenen Ziegelsteinen und undurchlässigem Sandstein, in den Fugen gut gedichtet. Die Beizsäure setzt man am besten zusammen aus $\frac{1}{8}$ roher Salzsäure und $\frac{4}{8}$ Wasser, oder $\frac{1}{4}$ Salzsäure und $\frac{3}{4}$ Wasser, ja selbst $\frac{1}{8}$ Säure und $\frac{3}{8}$ Wasser. Zum Abbeizen größerer Stücke in verdünnter Säure bedarf es etwa sechs Stunden, worauf ein sorgfältiges Abspülen und Abbürsten, bei vorhandenen nicht angegriffenen, z. B. Schlacke enthaltenden Stellen ein Abreiben mit Sandstein oder Feilen folgt. Beim Löcherbohren in zu verzinkenden Gegenständen ist statt Fettes Seifenwasser anzuwenden. Ein zu langes Liegenlassen namentlich kleiner, weicher Gegenstände in der Säure ist nachteilig, und bei Stücken von ungleichartiger Beschaffenheit muß auf den härteren Stellen durch mechanische Bearbeitung möglichste Glätte hervorgebracht werden. Der Beizverlust bei 5 mm starkem Blech betrug etwa 1,3 kg pro qm, demnach für das einfache qm Schmiedeeisenfläche ca. 0,65 kg Verlust durch Beizen und Reinigen. Nach dem vollständigen Reinigen der Stücke erfolgt unverweilt ein Trocknen derselben in leicht zugänglichen, durch Holzkohlen- oder Koksfeuer oder durch die Abhitze der Zinkpfannen erwärmten Trockenkammern. Zweckmäßig hängt man die frisch gebeizten und gereinigten Stücke über oder neben den mit flüssigem Zink gefüllten Pfannen zum Trocknen durch deren strahlende Wärme auf. Die Zinkpfannen bestehen besser aus Schmiedeeisen (aus 26 mm starken Blechen), als aus Gußeisen und haben den zu verzinkenden Gegenständen entsprechende Formen und Dimensionen, so daß ein möglichst geringes Quantum Zink noch im stande ist, die zu verzinkenden Gegenstände einzutauchen. Die Bildung einer Zinkisenlegierung (Hartzink) macht bei neuen Pfannen das teigartige Zinkbad unbrauchbar, später werden die Pfannen weniger angegriffen. Von den Rosten (meistens großen Planrosten) an den Längseiten gehen Feuerzüge rund um die Pfanne; durch Schieber läßt sich der Zug regulieren, und sucht man eine möglichst reduzierende Flamme zu erhalten, welche eine Temperatur von ca. 420° erzeugen muß. Zur bequemeren Arbeit ragt die Pfanne nicht viel über die Hüttensohle empor, was allerdings die Rostreinigung erschwert. Die Temperatur des Zinkes ist die richtige, wenn nach dem Abziehen der Krätze die Oberfläche rein metallisch und glänzend weiß erscheint. Meist läßt man einen in die Pfanne eingeseetzten Steg einige Millimeter in das Zink eintauchen, thut auf dasselbe in der einen Abteilung Salmiak, senkt durch diesen nach dem Schmelzen den Gegenstand in Zink ein, schiebt denselben unter den Steg durch und hebt ihn in der zweiten Abteilung mehr oder weniger schnell aus dem Zinkbade. Kleine Gegenstände bleiben etwa acht Sekunden, größere eine Minute und länger im Zinkbad, damit sie dessen Temperatur annehmen, und ob dieses geschehen, merkt man an dem schwächeren Wallen des Zinkes. Zur gleichmäßigen Verzinkung müssen große Bleche etc. gleichmäßig langsam aus dem Bade genommen werden. Die auf einen trockenen Platz gelegten verzinkten Gegenstände putzt man mit trockenem Werg ab und setzt diese Operation beim Abkühlen mit Bürsten, Sand und Wasser fort. Dehnbarkeit und Festigkeit des Schmiedeeisens werden durch die Verzinkung nicht verringert. Was die Stärke der Zinkschicht betrifft, so hält man dieselbe auf 0,62 bis 1,2 kg Zink auf 1 qm Eisenfläche, für Bleche etwa 0,12 mm dick, für Stäbe und profilierte Körper etwas mehr. Richtige Temperatur und glatte reine Oberfläche sind zur Erlangung einer guten Verzinkung erforderlich. Bei zu heißem Bade erhalten die verzinkten Teile häufig einen nicht schönen, blaßrötlichen Farbenton. Zu dicke Zinküberzüge blättern sich bei weiterer Verarbeitung der Gegenstände leicht ab, desgleichen das Zink von schlecht geschweißten Stellen. Die Verzinkung erweist sich zweckmäßig für fast alle mit Wasserdampf, dem Erdreiche oder der Atmosphäre in Berührung kommende Eisenteile.

Die Behandlung des Gußeisens unterscheidet sich von der des Schmiedeeisens nur wenig, nur ist die Reinigung des ersteren oft schwieriger, namentlich macht die Entfernung des festgebrannten Formandes etc. mehr Mühe, und die Porosität, Sandlöcher, Hohlräume erzeugen leicht fehlerhafte Stellen. Gußeiserne Stücke müssen längere Zeit (z. B. größere bis $\frac{1}{4}$ Stunde) im Zinkbade bleiben, es büßen dieselben an ihren Formen beim Verzinken in der Regel ein, und dasselbe ist deshalb bei unreinen und kompliziert gestalteten Gußformen nicht besonders geeignet. Die gleichzeitige Verzinkung miteinander verbundener Guß- und Schmiedeeisenteile ist schwer durchzuführen. Große, nicht in die Pfanne gehende Gegenstände hat man neuerdings mit einem Anstrich aus Leinöl, Harz, Kautschuklösung und feingepulvertem Zink versehen, was wesentlich billiger als das Verzinken ist und einen gewünschten Farbenton zuläßt. Doch müssen weitere Erfahrungen über den Wert dieses Verfahrens gemacht werden.

b. *Verbleiung*. Wo auf Gegenständen sich ein Zinküberzug nicht eignet, giebt man denselben noch einen Bleiüberzug, z. B. wo Säuren und andere schädlich wirkende Einflüsse thätig sind, wie auch für Dampfkessel. Zum Verbleien eignen sich die Verzinkungseinrichtungen, nur brauchen

für die Bleipfanne die Heizvorrichtungen nicht ganz so umfänglich getroffen zu werden, da Blei bei einer um etwa 85° geringeren Temperatur, als Zink, schmilzt. Die zuvor verzinkten Gegenstände werden mit verdünnter Salzsäure gebeizt und nach gutem Abtropfen der letzteren ungetrocknet ins Bleibad eingetaucht, wobei ein nicht zu starkes Aufwallen und Spritzen eintreten darf, gegen welches man über der Pfanne Schutzbleche plaziert. Die Gegenstände bleiben etwa eben so lange im Bleibade wie im Zinkbade, bis in demselben vollständige Ruhe eingetreten ist. Die Bleioberfläche wird dann von Asche und Oxydhaut gut gereinigt, der Gegenstand herausgehoben, überschüssiges Blei abfließen gelassen und nachgeputzt. Durch mehrmaliges Eintauchen erfolgt ein dickerer Überzug.

Solche verbleite Gegenstände eignen sich für chemische Fabriken, Kesselbleche für gewöhnliche Dampfkessel etc., nicht aber für Speisegeräte. Von Terpentinöl sollen verbleite Eisenplatten nach sechs Wochen stark angegriffen sein unter Bildung von kohlen saurem Bleioxyd, indem das Terpentinöl dem Blei Sauerstoff zuführt. Zinn haftet weniger fest am Eisen, wie Zink, es lösen sich von ersterem zuweilen kleine Plättchen ab, und dann tritt infolge galvanischer Wirkung eine schnelle Oxydation des Eisens ein. (GLASER's Ann. 1882. Nr. 131.)

Reichtum an Hämoglobin im Blute der an hochgelegenen Orten lebenden Tiere, von P. BERT. Bekanntlich erfahren die Menschen und Tiere, welche schnell auf eine Höhe von mehr als 2000 m über der Meeresfläche versetzt werden, in verschiedenem Grade Zufälle, die man in Europa als Gebirgskrankheit, in den Anden als *soroche* oder *puna* und im Himalaya als *bies* kennt. Dr. JOURDANET sprach die Meinung aus, daß diese Krankheit auf der Verringerung der im Blute enthaltenen Sauerstoffmenge beruhe, einer Folge der Verminderung der Spannkraft dieses Gases in der umgebenden Luft.

Von dem Vf. angestellte Versuche haben bewiesen, daß diese Ansicht wohlbegründet ist; derselbe hat durch zahlreiche Analysen gezeigt, daß die im Blute enthaltene Sauerstoffmenge sich in gleichem Maße mit dem Drucke vermindert; oder anders ausgedrückt, daß die Oxyhämoglobinverbindung einer progressiven Dissoziation durch den Einfluß der Depression unterliegt.

Bleibt der Mensch längere Zeit an den hohen Orten wohnen, so leidet er nach einer gewissen Zeit weniger und scheint sich zu akklimatisieren. Seine Nachkommen scheinen völlig indifferent gegen die Umstände, die früher ihre Vorfahren so lebhaft affizierten. Aber trotz dieser Erscheinungen hat Dr. JOURDANET dieses während der Gesundheit verborgene Leiden aufgefunden, besonders wenn irgend eine andere Krankheit dazukam. Indes wird diese Halbakklimatisation mit der Zeit zu einer vollständigen und befestigt sich immer mehr mit der Dauer des Aufenthaltes an dem hochgelegenen Orte. Die Tiere akklimatisieren sich rascher. — Ein Erklärung dieser Akklimatisation, die durch das Experiment sich kontrollieren läßt, besteht in der Annahme, daß sich das Hämoglobin in Menge im Blute der Tiere vermehre, so daß bei der großen Höhe, in der diese Tiere leben, sie in ihrem Blute dieselbe Sauerstoffmenge haben können, wie die in den niedrigeren Regionen.

Der Sauerstoffreichtum in der Oxyhämoglobinverbindung bleibt ein geringerer, aber die Menge des Hämoglobins ersetzt das Fehlende. — Da JOLYET festgestellt hat, daß verdorbenes Blut im Kontakt mit Luft geschüttelt, genau dieselbe Menge Sauerstoff absorbiert, das Hämoglobin also nicht im geringsten durch die Fäulnis gelitten hat, so verschaffte sich Vf. eine Anzahl Blutproben von Tieren, die noch einige hundert Meter über la Paz lebten, das selbst 3700 m hoch gelegen ist, und in welcher Stadt alle Reisenden von der Gebirgskrankheit ergriffen werden. Diese Proben Blut wurden bei einer Temperatur von 15° mit Luft geschüttelt, und folgen hier die Sauerstoffmengen, auf 0° und einen Druck von 0,76 m reduziert, welche 100 ccm Blut von einer jeden dieser Proben zu absorbieren vermochten: Vicunna (*Auchenia vicunna*) 19,3, Lama (Männchen) 21,6, Pako (Alpaca) 17,0, Hirsch 21,4, Wollhase (*Lepus viscaccia*) 16,2, Hammel 17,0, Schwein 21,6 ccm.

Die Blutanalysen, welche man in Frankreich und dem Auslande machte, zeigten, daß die größte Menge des durch das Blut der pflanzenfressenden Säugetiere unserer Länder absorbierten Sauerstoffs zwischen 10 bis 12 ccm auf 100 ccm Blut liegt.

Es ist hiernach erwiesen, daß das Blut von höheren Orten herstammender oder akklimatisierter Tiere, ein bedeutend größeres Absorptionsvermögen für Sauerstoff besitzt, als das Blut der auf dem Meeresniveau lebenden Tiere. Erstere besitzen dadurch für die gewöhnlichen Leistungen des Lebens und selbst für die Muskelanstrengungen, die ihnen auferlegt werden können, einen viel reicheren Vorrat als die Tiere, die neuerdings in die hohe Region gelangt sind. Es ist deshalb nicht zu verwundern, wenn sie den Zufällen entgehen, welche letztere treffen. (Journ. Pharm.-Chim. [5.] 6. 148; Arch. Pharm.-[3.] 21. 144—145.)

Infusorienerde mit Wasserglas zum Beschlagen von Retorten für hohe Temperaturen, von EUGEN SCHAAL. Im chemischen Laboratorium überzieht man Glasgefäße, welche einer Temperatur ausgesetzt werden sollen, bei der das Glas schmelzen oder erweichen oder auch durch Luftzug springen würde, gewöhnlich mit Lehm, dem man zuweilen zur

besseren Befestigung Kuhhaare, auch Asbest beigelebt. Diese Masse, so billig sie ist, hat doch den Nachteil, daß sie leicht rissig wird und abbröckelt, wodurch dann oft der Bruch des Gefäßes veranlaßt wird.

Mit besserem Erfolge wendet Vf. neuerdings eine Mischung von Infusorienerde mit Wasserglas an, die, richtig angelegt, wochenlang hält, auch billig zu stehen kommt, und die Gefäße in dem Maße schützt und verstärkt, daß Vf. versuchsweise schon so beschlagene, allerdings starkwandige, aber gesprungene Retorten anwandte, bis zu einer Temperatur von 4—500°C., und bei annäherndem Vakuum erhitze, ohne daß die Glasretorte platzte. Wichtig ist es, die Mischung so zu machen, daß sie einen etwas elastischen, weichen, doch nicht fließenden Teig bildet. Eine Mischung von 1 Gewtl. Infusorienerde mit 4—4 $\frac{1}{2}$ Thn. Wasserglas wird annähernd diesen Zweck erfüllen; ganz genaue Zahlen sind nicht zu geben, da einerseits das Wasserglas verschieden stark im Handel vorkommt, andererseits die Infusorienerde nicht immer gleich trocken ist. Man überzieht damit die zu schützenden Teile des Gefäßes $\frac{1}{2}$ —1 m dick und läßt bei nicht zu hoher Temperatur am besten auf einem Trockenschranke oder auf einem Stativ über dem Ofen abtrocknen. Bei zu hoher Temperatur im Anfange wird die Masse bläsig und eignet sich so weniger. Man kann jedoch auch auf einer nicht zu heißen Flamme durch behutsames Hin- und Hersehwenken trocknen, nur muß man dann die Blasenbildung durch Drücken verhindern. Sollten je einmal Risse auftreten, so streicht man von der Masse darüber und läßt wieder trocknen. Sollen einzelne Teile des Gefäßes durchscheinend bleiben, so schützt auch bloßes Wasserglas, das man wiederholt in dünnen Lagen aufträgt und jedesmal abtrocknen läßt, leidlich.

Ebenso wie für Glas- und Porzellengefäße wird sich diese Masse ohne Zweifel auch zum Verstreichen von Glasretorten, Öfen, Mauern etc. eignen; praktische Versuche sind indessen in dieser Richtung vom Vf. keine gemacht worden. (Gewerbeblatt aus Würtemb.; Deutsche Ind.-Ztg. 1883. 147.)

Neuerungen in Bleichen vegetabilischer und animalischer Substanzen, von EMIL und RICHARD JACOBSEN. (D. P.). An Stelle des sich leicht zersetzenden Wasserstoffsuperoxydes werden Gemenge von Bariumsuperoxyd mit Metallsalzlösungen angewendet. Die günstigsten Resultate werden erhalten bei Anwendung von Kieselsäuren Alkalien, sowie von Chlorammonium, borsäuren und fettsäuren Alkalien, resp. Gemischen derselben. Die Gewichtsverhältnisse einer gut wirkenden Mischung sind z. B. folgende:

1 Teil trocknes Natronwasserglas, 1 Teil Bariumsuperoxyd, 100 Teile Wasser.

(Chem. Industrie 6. 75.)

Spiritus Aetheris nitrosi als empfindliches Reagens auf Carbonsäure, von J. F. EYKMAN. Mischt man 1 bis 1,5 ccm einer verdünnten Carbonsäurelösung (etwa 1:10 000) mit ein bis drei Tropfen Spir. Äth. nitr. und läßt in das Reagensglas vorsichtig dasselbe Volum Schwefelsäure fließen, so entsteht an der Berührungsfäche der beiden Schichten eine rosenrote Zone, die besonders gegen einen weißen Hintergrund betrachtet deutlich ist; beim Mischen der beiden Schichten geht die Färbung in die ganze Masse über. Selbst bei einer Verdünnung von 1:2 000 000 ist die Reaktion noch erkennbar, doch empfiehlt sich in diesem Falle die Anwendung eines mindestens 2 cm weiten Reagensglases, in dem man eine 3 cm hohe Schicht Schwefelsäure mit einem Tropfen Salpeterätherweingeist mischt und mit 2 ccm der Carbonsäurelösung überschichtet; nach behutsamem Mischen ist bei auffallendem Licht die Rotfärbung noch deutlich zu erkennen, es ist also diese Reaktion den empfindlichsten Reaktionen auf Carbonsäure gleichwertig. Da salpetrige und Salpetersäure eine gelbe Färbung verursachen, ist nur ein neutraler Salpeterätherweingeist zu obiger Reaktion brauchbar, die wahrscheinlich auf der Bildung einer andern Verbindung von Sauerstoff und Stickstoff beruht. (New Remed. 11. 340; Arch. Pharm. [3.] 21. 215—216. Tokio.)

Über die Ursache der sauren Reaktion mancher Papiersorten, von HÄRRLIN. Der Vf. steht nicht an, auch die letzte Mitteilung von FREICHTINGER (S. 237) als nicht stichhaltig zu bezeichnen, und zwar setzt er Zweifel in die Schlussfolgerungen FREICHTINGER's, weil die gegenwärtig allgemein angewendete Methode, Papier vegetabilisch zu leimen, das Vorkommen freier Schwefelsäure in Papier unmöglich macht. Diese Methode besteht darin, daß Harzseife, hergestellt durch Auflösen von Harz in Natronlauge, in verdünnter Lösung dem Papierbrei zugesetzt und mit neutraler schwefelsaurer Thonerde auf die Papierfaser ausgefällt wird. Es ist der Niederschlag von Thonerde in Verbindung mit Harz, welcher die Leimung bedingt. Bei Gegenwart irgend einer freien Mineralsäure wird nur Harz, nicht aber Thonerde ausgeschieden und ein derartig behandeltes Papier ist nicht geleimt, wohl aber von durchscheinenden Harzteilen durchsetzt, so daß es weder zum Schreiben, noch zum Drucken zu verwenden ist. Da hiernach eine gute Leimung nur dann bewerkstelligt werden kann, wenn die entschieden alkalische Harz-

lösung mit neutraler, nicht saurer, schwefelsaurer Thonerde in Berührung kommt, so kann gerade eine gute Leimung als Beweis dienen, daß keine schwefelsaure Thonerde, welche freie Schwefelsäure enthielt, verwendet wurde. Aber selbst in dem Falle, daß dies geschieht, ist das überschüssige Natron der Harzseife mehr als genügend, diese Säure zu neutralisieren. (Pol. J. 247. 382.)

Entphosphorung im Siemens-Martinofen zu Creusot. Die Sohle besteht aus magnesiabaltigem Kalk, wie bei Bessemerbirnen, das Gewölbe aus Quarzziegeln, vom basischen Futter durch eine Bauitsehicht getrennt. Man beschickt den Ofen mit phosphorhaltigem Roheisen, löst in dem Bade nach und nach Schmiedeeisen, schlägt drei- bis viermal Kalk zu und zieht die entstehende basische Schlacke von Zeit zu Zeit ab. Sobald eine Bruchprobe das Ende der Entphosphorung anzeigt, beginnt die Kohlhung des Metalles mit Spiegeleisen. Der basische Flammenofenprozess soll der Arbeit mit dem Bessemerkonverter gegenüber nachstehende Vorteile gewähren:

a. Leichtere Herstellung und Reparatur des basischen Futters. b. Infolge der hohen Temperatur, welche das Metallbad unmittelbar durch die Verbrennung des Si, C etc. erreicht, ist man nicht gezwungen, auf einen besonders hohen Gehalt des Roheisens an fremden Bestandteilen Rücksicht zu nehmen. c. Die Schlacken lassen sich leicht und jederzeit aus dem Ofen entfernen, während im Bessemerkonverter eine hinreichend flüssige Beschaffenheit derselben zu diesem Zwecke erforderlich ist; die Entphosphorung geht sicherer von statten und es ist nicht zu fürchten, daß nach dem Zusatz von Spiegeleisen eine Reduktion des oxydierten Phosphors erfolgt. d. Infolge längerer Zeitdauer des Prozesses lassen sich Bruchproben leichter bestimmen, was zur besseren Beurteilung des Prozesses führt. Ein Flammenofenstahl enthielt: 0,16 C, Spur Si, 0,03 S, 0,03 P, 0,25 Mn. Die basischen Stahlorten sind reiner, als die vom Bessemeren und besitzen eine gleichmäßigere Zusammensetzung. Die Zugfestigkeit beider ist gleich, desgl. die Ergebnisse der statischen und dynamischen Proben. Zur Vermeidung von Blasen im basischen Stahl erhöht man im Momente des Ausgießens die Temperatur des Bades. (Wochenschr. d. Ver. d. Ing. 1883. Nr. 8; B.-H.-Z. 42. 132.)

Basischer Entphosphorungsprozess zu Creusot. Zur Auskleidung der Birne dient magnesiabaltiger Kalk mit 53CaO, 35,80MgO und 7,70SiO₂ und Al₂O₃, welcher geglüht, rasch pulverisiert, mit 10—15 p. c. Teer gemengt und mit erwärmtem Stampfer eingestampft wird. Die Düsen bestehen aus saurem Materiale. Man beschickt die Birne zunächst mit 16—18 p. c. glühendem Kalk, etwa 1,5 p. c. Flußspat, dann mit 8 t flüssigem Roheisen aus dem Hohofen, worauf die Verschlackung, Entkohlung, das Überblasen und die Wiederkohlung vor sich geht mit Spiegeleisen von etwa 18 p. c. Mn. Nach 15—20 Chargen bedarf das Bodenfutter einer Reparatur, die Seitenwand nach 80—100 Chargen einer Erneuerung. Das Roheisen mit 3 C, 1,3 Si, 1,5—2,0 Mn, 2,5—3 P und höchstens 0,2 S giebt Stahl mit 0,01—0,02 p. c. Mn und 0,03 p. c. S. Die Schlacken am Schlusse der Entkohlungsperiode enthalten 22 p. c., beim Überblasen 12 p. c. SiO₂ und resp. 12 und 16 p. c. P₂O₅. Der durch den sauren Prozess hergestellte Stahl enthält beträchtliche Mengen Si, welche oft sogar den Kohlenstoffgehalt übersteigen. Im basischen Stahl ist der Gehalt an P, S und Si geringer, an C höher. Der Gehalt an Mn schwankt in weiten Grenzen. Die durchschnittliche Zusammensetzung der beiden Stahlorten ist folgende:

Basischer Stahl: 0,43C, Spur Si, 0,06 P, 0,029 S, 0,76 Mn zeigt bei 72,0 kg Bruchbelastung pro qmm 16,1 p. c. Verlängerung;

Saurer Stahl: 0,40 C, 0,30 Si, 0,075 P, 0,040 S, 0,66 Mn zeigt bei 73,2 Belastung 17,2 Verlängerung.

(Glückauf 1883. Nr. 15 und 17; B.-H.-Z. 42. 131—32.)

Notizen über das Petroleumvorkommen auf der Halbinsel Apscheron, von H. HÖRER. Die dermalen Öl produzierende Fläche ist ungefähr 6,5 qkm groß. Die Rohölproduktion betrug in 1881 = 491 400 000 kg (im Jahre 1882 nur 2 457 000 kg). Aus dem Rohöle werden 35 p. c. Leuchtöl und 30 p. c. fine test gewonnen. Die Anzahl der Bohrbrunnen betrug 1871 = 1; 1882 = 375. Schachtbrunnen waren vorhanden in 1830 = 82, 1872 = 415. Die durchschnittliche tägliche Produktion eines Brunnens beträgt 24 570 kg Rohöl und die mittlere Tiefe ist 105 m. Die Zahl der Raffinerien belief sich im Jahre 1859 auf 1, im Jahre 1879 auf 195. Die Länge sämtlicher Rohrleitungen von gewöhnlich 15 cm Durchmesser und einer Transportfähigkeit von 65 520 metrischen Centnern per 24 Stunden ist ca. 100 km und kostet 1 km durchschnittlich 8000 Rubel. (B.-H.-Z. 7. 74.)

Fabrikation von Chromstahl. In den Chromstahlwerken zu Brooklyn wird das Chromerz fein gemahlen und mit Holzkohlenpulver in Tiegelu reduziert. Das Ausbringen beträgt ca. 45 p. c. rohes Chrom, das 30 p. c. Chrom und 3 p. c. Kohlenstoff enthält. Die Chrommasse wird granuliert, um sie genauer abwägen zu können, und dann mit schwedischem oder anderem

reinen Schmiedeeisen zusammen in Tiegeln in Chargen von 70 Pfd. geschmolzen, von denen sechs in 24 Stunden geschmolzen werden können. Die Härte des Stahls ist abhängig von dem Chromgehalte. Derselbe variiert zwischen $\frac{1}{4}$ —2 p. c. (The Engin. and Min. Journ. 1882; B.-H.-Z. 42. 129.)

Preisaufgabe. Die philosophische Fakultät der Universität Breslau ist als Verwalterin einer von dem verstorbenen Generalkonsul und Major a. D. NEIGEBAUER begründeten Stiftung verpflichtet, von Zeit zu Zeit Preise für Abhandlungen auszuschreiben, als deren Gegenstand der Stifter den dermaligen Einfluss der Wissenschaften auf das öffentliche Leben in Deutschland und die seit dem Jahre 1865 bemerkbar gewordenen Fortschritte oder Rückschritte desselben bezeichnet hat. Die Fakultät stellt jetzt folgende zwei Preisfragen:

1. Welchen Einfluss hat die neuere Entwicklung der wissenschaftlichen Nationalökonomie auf die staatliche Gesetzgebung in Deutschland in den letzten Dezennien geübt?
2. Welchen Einfluss hat die *Entwicklung der wissenschaftlichen Chemie* in den letzten 20 Jahren auf Industrie, Handel und Nationalwohlstand ausgeübt, und welche Bedeutung besitzt derselbe für Kultur und Kunst?

Der Fakultät, welche sich auch der Beurteilung der bei ihr eingehenden Preisarbeiten unterziehen wird, steht zur Erteilung von Prämien für beide Aufgaben im ganzen die Summe von 8 bis 9000 Mark zur Verfügung; sie kann, je nach der Zahl und dem Werte der einlaufenden Arbeiten, entweder den besten unter denselben den vollen Betrag als Preis zuerkennen oder auch eine oder mehrere dieser Abhandlungen mit einem Teile jener Summe, welcher mindestens 900 Mark betragen muß, honorieren. Es wird deshalb, besonders bei der zweiten Aufgabe, nicht unbedingt eine ganz vollständige Beantwortung nach allen Richtungen hin verlangt; sondern es wird die Fakultät sich auch gern mit einer spezieller gefaßten Untersuchung, wenn sie sonst wertvoll ist, begnügen.

An der Preisbewerbung kann sich jeder Deutsche beteiligen. Die Arbeiten müssen in deutscher Sprache, nach dem Wunsche des Stifters mit Vermeidung französischer Redensarten, abgefaßt und mit leserlicher Handschrift geschrieben sein. Sie sind bis zum 1. Januar 1886 der Fakultät einzusenden, mit einem Motto bezeichnet und begleitet von einem versiegelten, mit demselben Motto versehenen Zettel, in welchem sich der Name des Verfassers befindet. Die Fakultät wird ihr Urteil am 8. März 1886 verkünden. Die Abhandlungen bleiben Eigentum ihrer Verfasser und stehen bis zum 31. Dezember 1886 zur Disposition derselben.

Die philosophische Fakultät der Königl. Universität.
Hertz, z. Z. Dekan.

Inhalt: Basischer Entphosphorungsprozeß zu Creusot 351. — Benedikt, R., Chlor- und Bromoxylderivate des Benzols 345. — Bert, P., Hämoglobin im Blute 349. — Bourquelot, Invertin 346. — v. Brücke, E., Alkophyr, Biuretreaktion 347. — Eykmann, J. F., Spiritus Aetheris nitrosi als Reagens auf Carbonsäure 350. — Entphosphorung im Siemens-Martinofen zu Creusot 351. — Fabrikation von Chromstahl 351. — Fausserau, G., Einfluss des Härtes auf den elektrischen Widerstand des Glases 339. — Frankland, P. F., und F. Jordan, Gase, die sich bei der Umwandlung des Grasses in Heu entwickeln 346. — Gustavson, G., Ursachen des größeren Effektes bei Reaktionen mit Aluminiumchlorid und -bromid 344. — Härlin, Saure Reaktion von Papier 350. — Henry, L., Reaktionsfähigkeit der Halogene in den gemischten Haloidäthern 340. — Höfer, H., Petroleumvorkommen auf der Halbinsel Apacheron 351. — Jacobsen, E. und J., Bleichen von vegetab. und animal. Substanzen 350. — James, J. W., Äthylenchlorbromid und Abkömmlinge des Äthylenchlorosulfocyanids 340. — Jarolimex, A., Beziehung zwischen Spannung und Temperatur gesättigter Dämpfe 337. — Klepl, A., Verh. der Oxybenzoesäure gegen Ätzbaryt 344. — Leonhardt, O., Verzinkung und Verbleidung von Eisen 348. — Löwe, J., Aufbewahrung von Sauerstoffgas im Zinkgasometer 340. — v. Meyer, E., Kyanmethin 343. — Ost, H., Stickstoffhalt. Derivate der Mekonsäure und ihre Umwandlung in Pyridin 347. — v. Ott, Bildung von Serumalbumin im Magen 347. — Perkin, W. H., Kondensationsprod. des Isobutylaldehyds 343; Kondensationsprod. des Ömanthols 343; Diazoderivate des Nitrobenzylcyanids 344. — Preisaufgabe 352. — Basinski F., Biuretdicyanamid 343. — Schaal, E., Retortenbeschlag 349.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Soeben erschien:

Kolbe, Dr. Hermann, Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. 8. geh.
Preis 10 M.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6-8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

Apparate

mit Abbildungen auf Tafel I. und II.

Über Gaserzeugung, von FR. SIEMENS. (Fig. 1 und 2 Taf. I.). Es lassen sich folgende Arten von brennbaren Gasen unterscheiden:

1. *Leuchtgas*. Zu seiner Erzeugung empfehlen sich die vom Dresdner Gasdirektor HASSE zum Teil erfundenen Generatoröfen.

2. *Schmelgas*, welches seiner Zusammensetzung nach wenig Leuchtkraft und auch einen nur untergeordneten Heizwert besitzt, welcher letzterer sich aber mit Hilfe des Regenerativ-Heizsystems sehr bedeutend erhöhen läßt, wie die damit befeuerten Regenerativ-Gußstahlschmelzöfen mit oder ohne Benützung von Tiegeln (Döhlener Gußstahlfabrik), seine Anwendung für Glasöfen etc. beweisen.

Die unangenehme Eigenschaft des Schmelgases, Teer, Wasser und andere kondensierbare Stoffe abzusetzen, läßt sich dadurch mildern, daß man dasselbe beim Fortleiten auf weite Entfernungen große Räume passieren läßt, in denen dasselbe sich abkühlt und mit Wasser in Berührung kommt. Die Schmelgasapparate arbeiten entweder mit natürlichem Luftzuge oder mit Gebläseluft. Je nach der Beschaffenheit des Brennmaterials sind die Rostformen verschieden. Auf dem Roste verbrennt das Brennmaterial zunächst zu Kohlensäure, welche beim Passieren der darüber befindlichen glühenden Brennstoffschichten in Kohlenoxyd übergeht und dieses sich mit den Destillationsprodukten (Kohlenwasserstoffgasen, Teer, Wasserdampf etc.) aus darüber liegenden Schichten mischt. Um dem Gase einen höheren Heizwert als solchem aus gewöhnlichen Generatoren zu geben, hat C. WILLIAM SIEMENS einen Apparat konstruiert, welcher aus einer schmiedeeisernen cylindrischen Kammer *A* besteht, die unten trichterförmig zusammengezogen und mit feuerfesten Steinen ausgesetzt ist. *a* Fülltrichter zur Aufnahme des zu vergasenden Materials, dessen Asche durch eine Öffnung am Boden abgezogen wird. Statt Zuführung von Luft wie gewöhnlich unter den Rost wird ein Strom heißer Luft entweder durch den Füllkasten oder durch die Bodenöffnung mittels eines Rohres *b* in die Mitte des Brennmaterials eingeblasen, an welchem Punkte (bei *c*) sich dann eine intensive Hitze erzeugt. Das in dieselbe allmählich gelangende zu vergasende Material zersetzt sich hier, der Kohlenstoff verbrennt zu Kohlensäure, diese geht beim Passieren der umliegenden Brennstoffschicht in Kohlenoxyd über, die erdigen Bestandteile werden hier in flüssigem oder zähem Zustande größtenteils ausgeschieden und sinken allmählich bis zur Öffnung im Boden, von wo sie entfernt werden. Durch diese tritt auch Luft bis zu einem gewissen Grade ein, welche etwa noch vorhandene Kohlenteile trennt. In dem ringförmigen Troge *d* verdampft Wasser und der aufwärts steigende Dampf giebt mit Kohle Kohlenoxyd und Wasserstoff. Die aus *e* austretenden Gase gelangen in den ringförmigen Raum *f*, von wo dieselben in Kanälen oder Röhren nach dem Verbrennungsorte geleitet werden. Bei dieser Einrichtung wird das gesamte Brennmaterial durch die Einwirkung der innerhalb der Masse desselben erzeugten Hitze in brennbares Gas mit niedrigem Stickstoffgehalte umgewandelt und die im oberen Schachtteile entwickelten Kohlenwasserstoffgase müssen das untere heißere Brennmaterial durchströmen, wobei sich der Teergehalt in Gas umsetzt. Infolge der hohen Hitze im eigentlichen Centrum des Brennmaterials verläuft die Destillation so lebhaft, daß ein solcher Gasegenerator soviel leistet, wie zwei oder drei älterer Konstruktion, und eignet sich derselbe besonders für Dampfkesselfeuerung.

Unter sonst gleichen Umständen und vorausgesetzt, daß die zugeführte Dampfmenge genau regulierbar ist, giebt der WILSON'sche Gaserzeuger (Pol. Journ. 228. 136; 246. 334) auch Schmelgas von größerem Heizwerte, der dem des SIEMENS'schen Gases gleichkommt. Die Hauptunterschiede zwischen beiden Apparaten liegen darin, daß bei SIEMENS' Apparat der Dampf in der Nähe des Rostes aus Wasser erst gebildet wird, während WILSON denselben mit der Brennluft gemischt einführt. Bei WILSON besteht der Gaserzeuger aus einem cylindrischen Schachte von etwa 10 Fuß Höhe und 6 Fuß Durchmesser ingestalt eines mit Chamottesteinen gefütterten Schmiedeeisenmantels. An Stelle des Rostes ist ein massiver Herd vorhanden, von welchem in gewissen Zeiträumen die Asche etc. durch Thüren entfernt werden kann, während man durch einen mit Wasserverschluß versehenen Füllkasten alle halbe Stunden frisches Brennmaterial zuführt. Zwei Rohre am Boden des Schachtes führen ein Gemisch von 20 Tln. Luft und 1 Tl. Dampf mittels Dampfstrahlgebläses zu und das erzeugte Gas zieht in etwa $\frac{1}{3}$ Höhe des Schachtes ab, wobei in den Ableitungsröhren ein geringer Überdruck vorhanden sein muß. Der Ofen vergast etwa 4 Ctr. engl. Klarkohle per Stunde.

Die Gase aus SIEMENS' und WILSON's Apparaten enthalten neben 56 p. c. Stickstoff an 40 p. c. brennbare Gase und bis 4 p. c. Kohlensäure, während die Gase aus älteren Generatoren 65—70 p. c. Stickstoff, 20—26 p. c. brennbare Gase, 5 bis 10 p. c. Kohlensäure und mehr Kondensationsprodukte nachweisen. Ein übermäßiger Gehalt an Kohlensäure in den Gasen zeigt, infolge nicht gehöriger Betriebsführung, an, daß ein Teil der brennbaren Gase innerhalb des Apparates bei Luftzutritt verbrannt ist.

3. Wassergas, durch Zersetzung überhitzten Wasserdampfes durch glühende Kohlen erzeugt und ein Gemisch von Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas, Sumpfgas und Kohlensäure mit geringen Mengen Stickstoff darstellend. Nach älterem Verfahren wurde das Gas in von außen geheizten Retorten ohne Umkehr der Zugrichtungen dargestellt, nach dem STRONG'schen Verfahren mit Zuhilfenahme von Regeneratoren mit Zugumkehr behufs Erzeugung einer hohen Temperatur.

Nach folgenden Analysen:

	CO ₂	CO	H	CH ₄	N
Koks	4	40	49	6	1
Steinkohle	3	35	60	—	2
$\frac{1}{4}$ Koks und $\frac{3}{4}$ nasser Torf	9	33,4	57,1	—	0,5

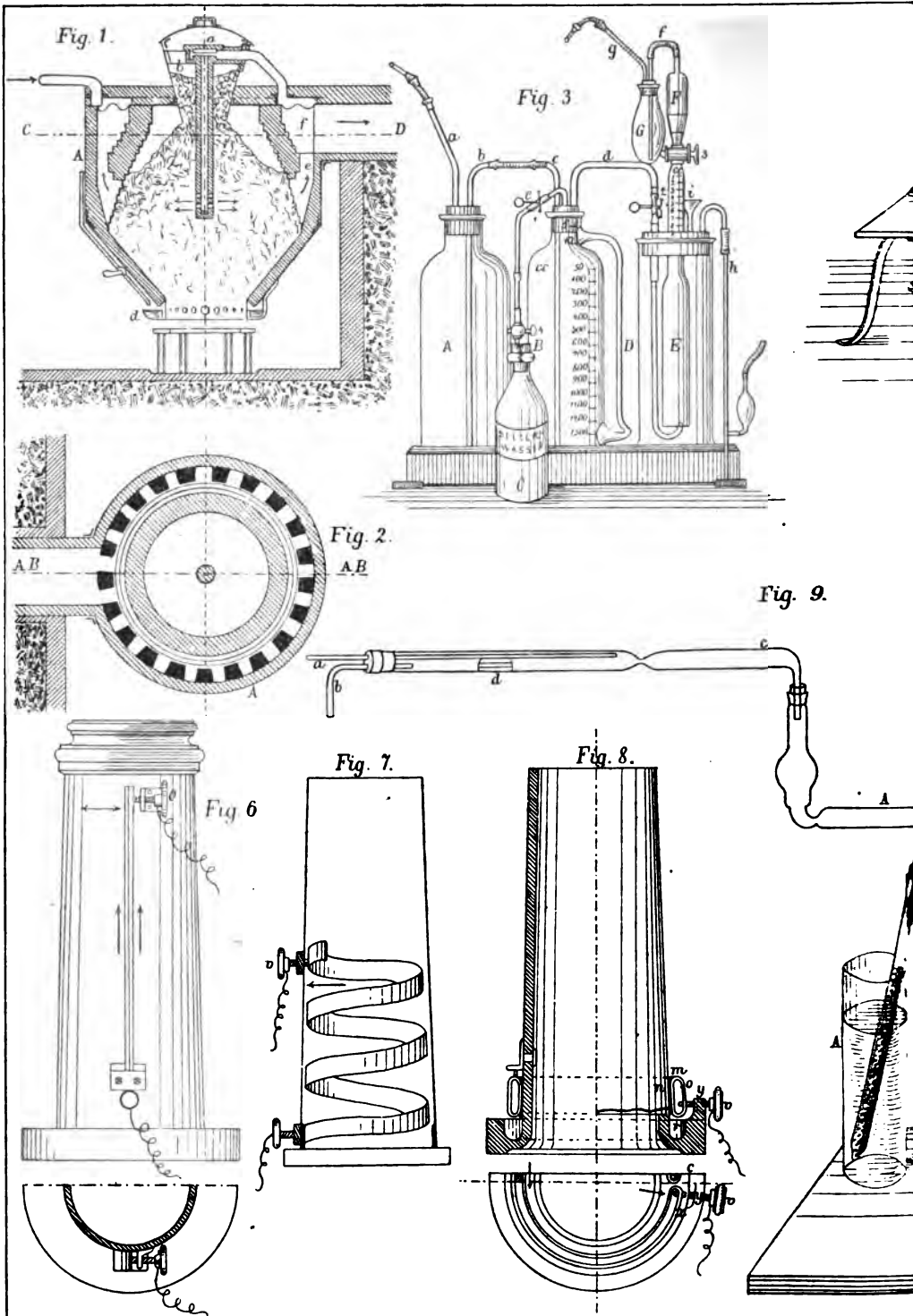
hat das stickstoffarme Wassergas eine konzentrierte Zusammensetzung als das Schmelgas und ist in Amerika bereits für Städteheizung, resp. Beleuchtung in großem Maßstabe angewendet. Der Hauptgrund, weshalb dasselbe bei uns noch keinen Eingang gefunden hat, liegt in den Unvollkommenheiten, welche hauptsächlich durch die angewandten hohen Temperaturen bedingt werden. Diese praktischen Mängel sind jedoch mit der Zeit unzweifelhaft zu beseitigen und ist dann das Wassergas seiner hohen Heizkraft und billigen Herstellung wegen jedenfalls als das Brennmaterial der Zukunft zu bezeichnen. Es ist anzustreben, daß solches Gas an einer geeigneten Centralstelle erzeugt und durch Rohranlagen nach allen Feuerstellen geleitet wird. (Ber. über die Smoke Abatement Exhibition; B.-H.-Z. 42. 65—66.)

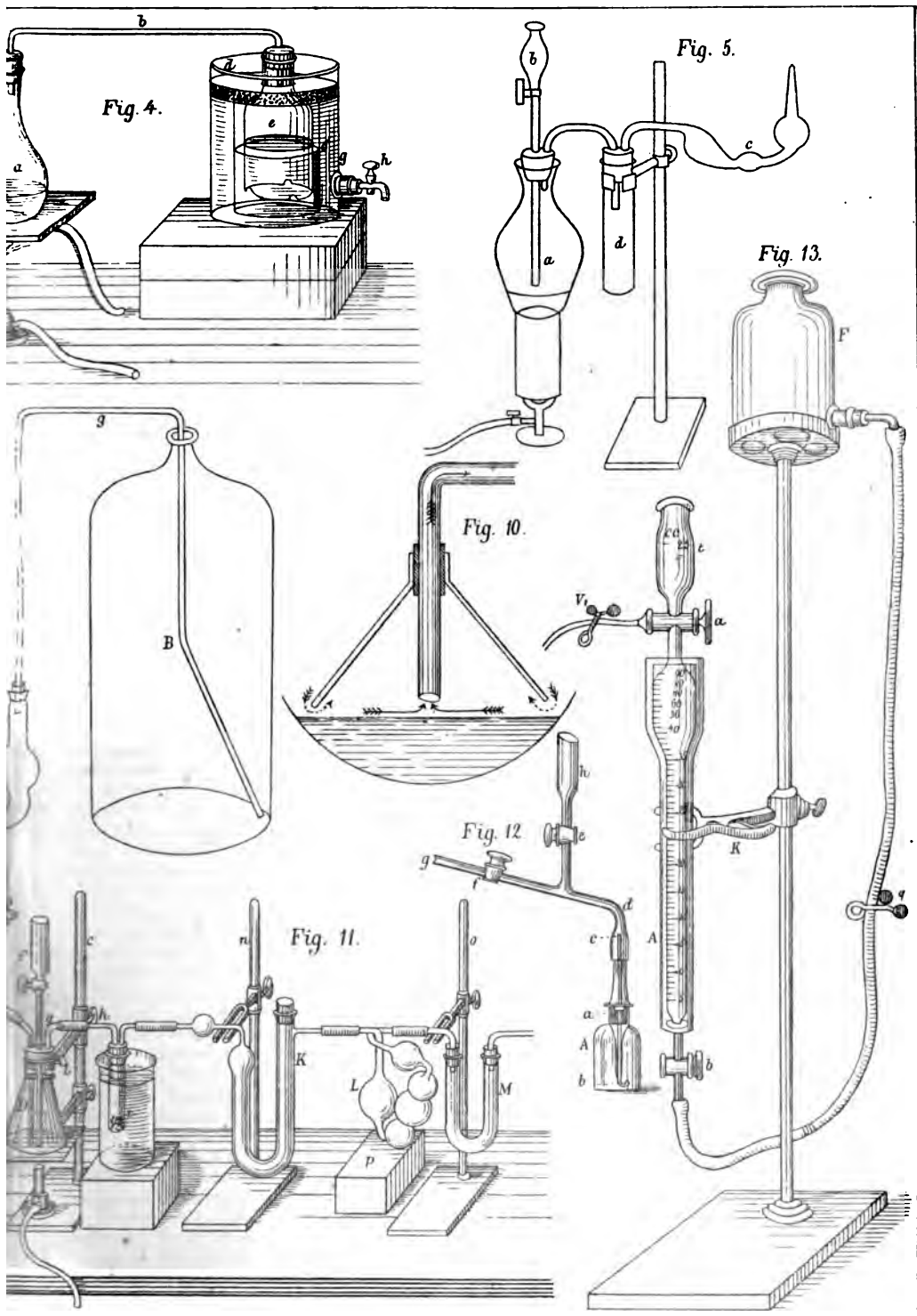
Apparat zur volumetrischen Bestimmung von Luft in der Kohlensäure, von J. SOHNKE. (Fig. 3 Taf. I.). Für die Herstellung kohlensaurer Wasser ist es von großer Wichtigkeit, daß die dazu verwendete Kohlensäure außer von fremdem bituminösem Gerüche oder Geschmacke auch so frei als nur immer möglich von atmosphärischer Luft sei.

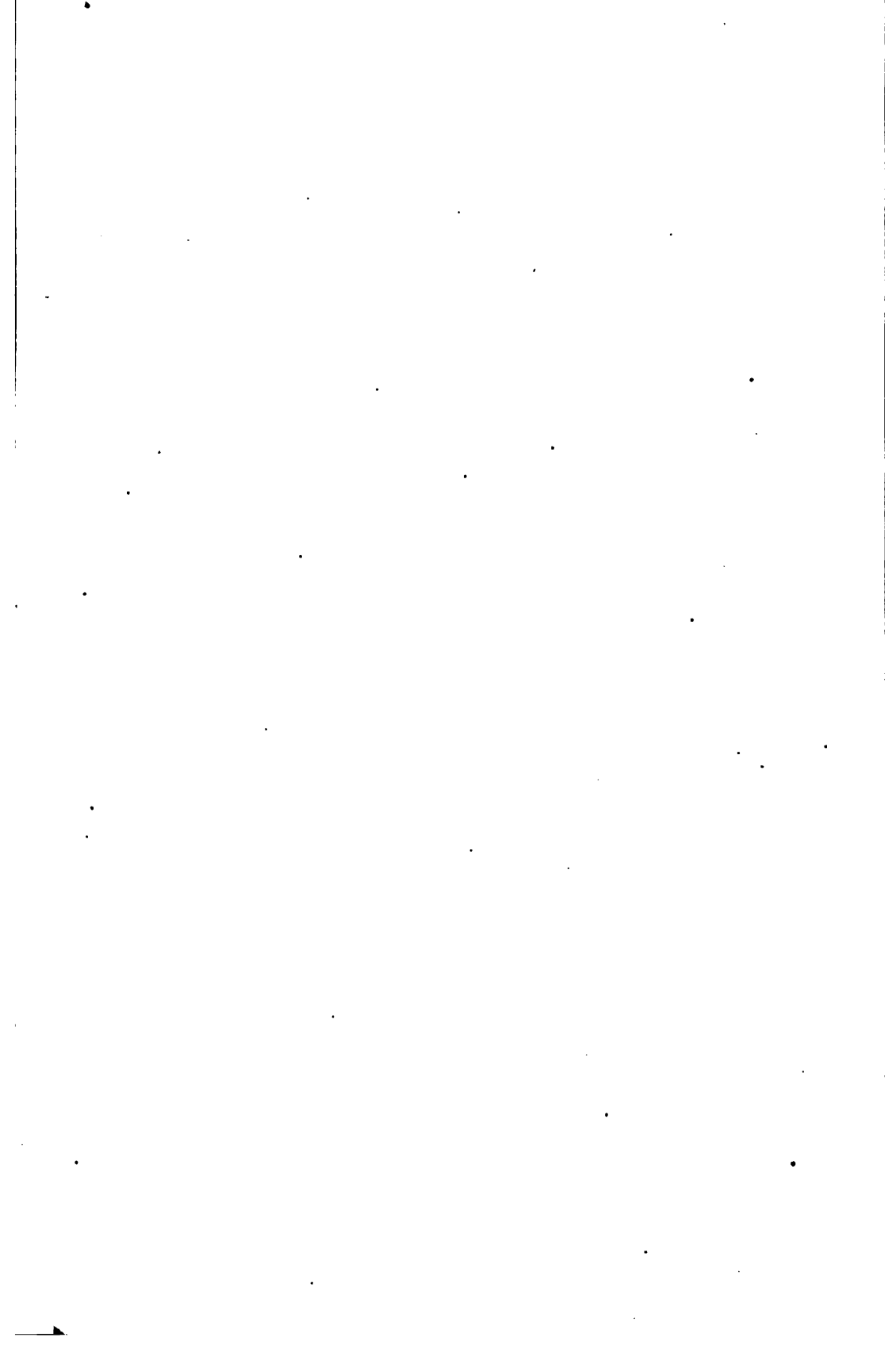
Ein kohlensaures Wasser, welches auf je 100 ccm des darin enthaltenen kohlensauren Gases 3—5 ccm Luft enthält, übt einen bedeutend größeren Druck auf die Gefäßwände und den Kork aus als luftfreies, so daß hierdurch mehr Verlust an Bruch und Leckflaschen entsteht. Beim Öffnen sprüht ein solches mit großer Gewalt aus der Flasche, wodurch oft $\frac{1}{2}$ des Inhaltes herausgeschleudert und die Umgebung bespritzt wird, es entbindet die Kohlensäure in größeren Blasen und hat offenstehend binnen ganz kurzer Zeit die gesamte Kohlensäure verloren. Bei einiger Vorsicht ist es leicht, zu erreichen, daß die Kohlensäure im fertigen Wasser nicht mehr als 1 p. c. fremder Luft enthalte, was die Konsumenten mindestens zu fordern berechtigt wären, bei eisenhaltigen Mineralwässern wäre $\frac{1}{10}$ p. c. das Maximum, weil solche sonst bald trübe und unverkäuflich würden.

Durch den in Fig. 3 abgebildeten Apparat wird es dem Fabrikanten leicht, den Luftgehalt seiner Wasser zu bestimmen, zumal derselbe eine Prüfung der Kohlensäure auf Luft aus jedem für die Mineralwasserfabrikation gebräuchlichen Apparat zuläßt.

A und B sind Literflaschen, die mittels der Röhren b und c bis zum Boden verbunden sind. Das Rohr a in A geht eben durch den Kork und dient zum Blasen. Flasche B, vom Kork ab in je 100 ccm eingeteilt und zum genauen Ablesen mit einer gleichfalls geteilten Wasserstandsröhre versehen, ist durch Rohr d, das eben durch den Kork geht, zweimal rechtwinklig umgebogen ist, durch den Hahn 2 unterbrochen wird und als Gasentbindungsrohr unter der Glocke E







mündet, mit dem Cylinder *D* verbunden, außerdem durch das zweimal rechtwinklig gebogene Rohr *e*, das gleichfalls nur eben durch den Kork reicht und durch den Hahn 1 unterbrochen wird, mit einem Selterheberhahne 4 verbunden, der in den Kork einer Selterswasserflasche eingebohrt werden kann. Die Glocke *E* hängt frei mittels geteilten Korkes im Cylinder *D*, ist nach oben verengert, mit einem Hahne 3 versehen, von diesem herab in je 1 ccm geteilt. Über dem Hahne erweitert sich dieselbe wieder zu dem Raume *F*, der mittels Rohr *f* bis zum Boden mit dem Kochfläschchen *G* verbunden ist, an letzterem ist noch das Blaserohr *g* angefügt. *i* ist ein Trichter, *h* ein Heberrohr zum bequemen Füllen oder Entleeren des Cylinders *D*.

Zum Gebrauche des Apparates wird die Flasche *A* zu $\frac{1}{10}$ Flasche, *B* vollständig mit einer zehnprozentigen Bittersalz- oder Chlorcalciumlösung gefüllt, der Cylinder *D* zu $\frac{1}{2}$ bis $\frac{2}{3}$ mit einer fünf- bis zehnprozentigen Ätznatronlösung, und die Rohrleitungen *e* und *d* von atmosphärischer Luft befreit, indem man längere Zeit bei *e* reine Kohlensäure einleitet und diese wiederholt durch Blasen an Rohr *a*, während Hahn 1 geschlossen, die Hähne 2 und 3 aber geöffnet sind, aus *B* durch *E* wieder austreibt. Zweckmäßig ist es, bis zur völligen Entlüftung des Apparates nur soviel Natronlauge in den Cylinder *D* zu geben, daß das Rohr *d* an seinem Ende nur wenig davon überragt wird.

Zur Untersuchung verbindet man das freie Ende des Rohres *e* durch einen Schlauch mit dem Kohlensäurebehälter, während schon Kohlensäure durchströmt, oder mit einem Selterheber, durch den eine Flasche Mineralwasser bereits angebohrt war; hierauf öffnet man Hahn 1 und sehr langsam den Selterheberhahn. Die zu untersuchende Luft tritt durch Rohr *e* nach Flasche *B*, treibt deren Inhalt nach Flasche *A* und kann in *B* in je 100 ccm abgelesen werden.

Durch Ansaugen bei *g* hebt man nun die Lauge aus Cylinder *D*, während Hahn 3 geöffnet, in die Glocke *E*, bis Raum *F* und Fläschchen *G* damit angefüllt sind und schließt Hahn 3.

Sobald man Hahn 2 öffnet, Hahn 1 schließt und bei *a* einbläst, tritt die Luft aus *B* unter die Glocke *E* und wird die Kohlensäure derselben sehr schnell verschluckt, sobald man Hahn 3 so wenig öffnet, das eben ein langsamer Strom Lauge aus *F* und *G* an den Wänden nach *E* herabrinnen kann. Der nicht verschluckte Anteil wird in einzelnen Zentimetern abgelesen, hier von bei jedem Versuche der Rauminhalt des Selterhebers nebst Schlauch und Rohr bis zum Hahne 1 abgezogen und der Rest durch die Anzahl von je 100 ccm aus *B* entnommener Luft dividiert, um den Prozentgehalt an Nichtkohlensäure zu erfahren.

Der Apparat ist zu beziehen von ALT, EBERHARDT und JÄGER in Ilmenau. (Pharm. C.-H. 23. 583—85. 7. Dez. 1882.)

Apparat zur Bestimmung des Ammoniaks durch Destillation, von O. KNUB-
LAUCH. (Fig. 4 Taf. I.). In dem Kolben *a* wird die Destillation ausgeführt und das Gas durch die Röhre *b* in die Glocke *e* geleitet. Dieselbe ist an ihrem unteren Rande an mehreren Stellen nach außen aufgebaucht, ähnlich wie der Ausguß an einem Becherglase. In dieser Weise werden die aufsteigenden Gasblasen besser zerteilt. *c* ist ein weiteres Cylinderglas, in welches die Glocke eingesetzt wird. Sie hängt in demselben, wie die Figur zeigt, an einer Korkscheibe *d*, in deren Ausschnitt sie mittels eines Keiles festgeklemmt werden kann, so daß sie sich etwas höher und tiefer stellen läßt. *g* ist ein noch weiteres Glasgefäß mit Hahn *h* und dient als Kühler. Die untere Weite des Cylinders *e* beträgt ungefähr 40 mm. Um eine Bestimmung auszuführen, gießt man in das Gefäß etwas mehr Normalschwefelsäure, als zur Absorption des entwickelten Ammoniaks nötig ist, setzt einige Tropfen Rosolsäure zu und verdampft mit soviel Wasser, daß die Absorptionsglocke *e* etwa 1 cm tief in die verdünnte Säure eintaucht. Nachdem dies geschehen ist, wird das Absorptionsgefäß in den Kühler gesteckt und durch das Rohr *b* mit dem Entwicklungskolben verbunden. Die Absorption erfolgt unter ruhigem Sieden regelmäßig. Anfangs tritt Luft aus der Glocke; später findet nur noch ein geringes Auf- und Niederschwanke der Flüssigkeit statt, ein Zeichen, daß das Ammoniak gut absorbiert wird. Vermehrt sich während der Destillation das Destillat zu sehr, so hebt man, falls man den Druck im Apparate mindern will, den inneren Cylinder *e* etwas in die Höhe und klemmt ihn wieder in dem Kork fest. Nach Vollendung der Destillation wird das Rohr *b* abgenommen und, ohne daß es nötig wäre, irgend einen Teil des Apparates auszuspülen, wird, wenn alles erkaltet ist, die überschüssige Säure in dem Absorptionsgefäße zurücktitriert. (Ztschr. anal. Chem. 21. 161—65.)

Bestimmung des Schwefels in Eisen und Stahl, von GEORGE CRAIG. (Fig. 5 Taf. I.). Die Probe wird in Salzsäure gelöst und das sich entwickelnde Gas durch Wasserstoff-superoxyd geleitet, wodurch der Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure oxydiert wird, die man dann in gewöhnlicher Weise bestimmt. Der dazu dienende Apparat besteht aus einer Gasentwicklungsflasche *a*, durch deren Kork eine mit Hahn zu verschließende Trichteröhre *b* und ein Gasableitungsrohr geführt ist. Letzteres mündet in ein als Vorlage dienendes Probierröhrchen *d*, welches dann mit einem Stickstoffapparate *c* verbunden ist. 100 Gran Eisen oder Stahl werden mit einer halben Unze Wasser in die Gasentwicklungsflasche *a* und $\frac{1}{8}$ Unze Salzsäure in das Trichterrohr *b* gebracht. Der Stickstoffapparat *c* nimmt $\frac{1}{8}$ Unze Wasserstoffsuperoxyd und eine halbe Unze

Ammoniak auf. Durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes der Röhre *b* veranlaßt man eine langsame Gasentwicklung, welche man schließlicb unter Erwärmung beendigt. Zuletzt bläst man nach dem Abkühlen Luft durch den Apparat, entleert den Inhalt von *c* und *d* in ein Becherglas, übersättigt mit reiner Salzsäure und fällt die Schwefelsäure durch Chlorbarium etc. Der Prozeß ist in höchstens zwei Stunden vollendet. Der Vf. hat bei zahlreichen Versuchen den in der Flasche *a* bleibenden Rückstand unter Zusatz von chloresaurom Kali oxydiert und auf Schwefel geprüft und nur in einem Falle nach mehreren Stunden eine schwache Trübung von schwefelsaurem Baryt erhalten. Man hat gegen das Verfahren, den Schwefel aus dem Eisen in Form von Schwefelwasserstoff zu entwickeln, den Einwand erhoben, daß bei Gegenwart von Kupfer der Schwefel nicht vollständig entwickelt wird.

Der Vf. hat diesen Einwand experimentell geprüft, indem er drei Pfund gewöhnliches schottisches Roheisen mit etwas Kupfer in einem FLETCHER'schen Ofen zusammenschmolz und mit dieser Masse mehrere Versuche ausführte, wodurch der Beweis geliefert werden konnte, daß auch hier nach der Lösung kein Schwefel in dem Rückstande nachzuweisen war. (Chem. N. 46. 199. 3. Nov. 1882.)

H. Rocholl widerspricht der letzteren Angabe, indem er eine Reihe von Fällungen mitteilt, in denen er nach der Entwicklung des Schwefelwasserstoffes durch Salzsäure in kupferhaltigen Rückständen zum Teil sehr erhebliche Mengen Schwefel (8—65 p. c. des ganzen Schwefelgehaltes) gefunden hat. (Chem. N. 46. 236. 24. [13.] Nov. 1882. Clarence Iron Works.)

George Craig giebt hierauf eine Erwiderung. (Chem. News 46. 272—73. 15. [4.] Dez. 1882.)

Sicherheitslampe mit elektrischem Läutewerke, von MÜSELER. (Fig. 6—8 Taf. I.)

Nach W. SCHULZ sind bereits einfache Warnungsvorrichtungen an Sicherheitslampen zur Nachweisung von $\frac{1}{2}$ p. c. Grubengas in der Luft bekannt, z. B. die von MALLARD und LE CHATELIER erfundene, von COSSET-DUBRILLE angefertigte Indikatorlampe, sowie die vom Bergmeister PIELER in Morsbach bei Aachen konstruierte Sicherheitslampe mit Spiritusbrenner. SOMZÉE hat in Paris Lampen ausgestellt, welche bei komplizierter Einrichtung an gewissen Stellen metallische Körper enthalten, die sich infolge von geringen Temperaturerhöhungen bei Anwesenheit von Grubengas ausdehnen und einen elektrischen Strom schließen, der ein Läutewerk in Gang setzt. Als Ausdehnungskörper dienen Stäbe, Spiralen oder ovale Röhren, aus Blechen von zwei durch Zinn aneinander gelöteten Metallen von ungleichen Ausdehnungskoeffizienten (Stahl=0,000 010 79, Zink = 0,000 003 31) hergestellt.

An der MÜSELER'schen Lampe werden diese Ausdehnungskörper zwischen dem äußeren Drahtnetze und dem Schornsteine angebracht, bei einer derartigen Isolierung gegen den Schornstein, daß über diesen ein Cylinder aus Draht oder Glas geschoben wird, infolge dessen der Ausdehnungskörper sich in dem ringförmigen Raume zwischen dem äußeren Drahtcylinder und dem inneren, über den Schornstein gestülpten Draht- oder Glaszylinder befindet. Die Figuren 6 u. 7 lassen erkennen, wie die Ausdehnung durch die Wärme den Kontakt bei den stab- und spiralförmigen Ausdehnungskörpern bewirkt. Die Figur 8 zeigt einen Ausdehnungskörper in Gestalt einer ovalen Röhre; das Stahlblech nimmt vom Querschnitte den Umfang *mor*, das Zinkblech den Umfang *mnr* ein. Das Ende *c* der Röhre ist eingeklemmt, das Ende *a* bewegt sich bei und wird bei höherer Erwärmung der Röhre nach außen, also nach *y* zu bewegt, und mit der Schraube *v* in Kontakt gebracht, wodurch der elektrische Strom geschlossen wird. Durch die Schraube *r* tritt der Läuteapparat nur bei einem ganz bestimmten Gehalte der Wetter an Grubengas in Thätigkeit, weshalb jede Lampe besonders in künstlich hergestellten Gemischen von Luft und Grubengas tariert werden muß. Das Läutewerk mit dem galvanischen Elemente befindet sich bei tragbaren Lampen im unteren Teile des Ölbehälters, bei feststehenden da, wo sich die Aufsichtsbeamten aufhalten. Obgleich die Kontaktflächen alle aus Platin bestehen, wird es doch einer öfteren Reinigung derselben von Schmutz bedürfen. Eine Entzündung des Grubengases durch den an den Kontaktflächen überspringenden Funken tritt nicht ein, weil erstere durch das äußere Drahtnetz der MÜSELER'schen Lampe geschützt sind. Ferner erlöschen die Lampen bei 7 p. c. Grubengas in der Luft. Nichtsdestoweniger ist vor dem Gebrauche feststehender Lampen des Systems SOMZÉE zu warnen, aus denselben Gründen, welche überhaupt die Anwendung solcher Sicherheitslampen an unbelegten Orten unzulässig erscheinen lassen. (Ztschr. d. Ver. deutscher Ing. 1882. 548; B.-H.-Z. 42. 68.)

Über Sauer's Methode zur Bestimmung des Schwefels, von W. G. MIXTER.

(Fig. 9 Taf. I.) Diese Methode (73. 343 und 586) besteht darin, die Substanz in Sauerstoff zu verbrennen und die dabei gebildete schweflige Säure durch eine U-Röhre zu leiten, welche eine Auflösung von Brom in Salzsäure enthält. Um die Berührung der Verbrennungsgase mit den Korkstopfen der Verbrennungsröhre zu vermeiden, giebt der Vf. der letzteren die in Fig. 9 abgebildete Form. Durch die enge Röhre *a* aus schwer schmelzbarem Glase wird Sauerstoff, und durch *b* Kohlensäure oder atmosphärische Luft eingeleitet. Letzteres geschieht nur zu dem Zwecke,

um zu verhüten, daß die heißen Gase in Berührung mit der kalten Glasröhre kommen und sich dort etwa kondensieren könnten. Bei *d* steht das Schiffchen, welches die zu verbrennende Substanz enthält, und hier findet die Erhitzung statt. Das nach unten umgebogene Ende *c* wird in die U-Röhre *A* eingesetzt, welche die Bromlösung enthält. Da die aus *A* entweichenden Gase starke Nebel bilden, so wird das offene Ende der U-Röhre mit einer langen Glasröhre *g* verbunden, welche in der etwa 8 l fassenden Flasche *B* bis auf den Boden taucht. Die Nebel sammeln sich hier an und erreichen während einer Verbrennung in der Regel nicht die halbe Höhe der Flasche. Nachdem sie sich darin völlig gesetzt haben, wird die Flasche mit destilliertem Wasser ausgespült, ebenso auch die Verbrennungsröhre und beide Waschwässer mit dem Inhalte der Röhre *A* gemischt. Die Bestimmung der Schwefelsäure in der Bromlösung erfolgt wie gewöhnlich. Verschiedene Versuche zeigen, daß die Resultate genau sind. (Chem. N. 46. 217—19. 10. Nov. 1882.)

Beschleunigung des Abdampfens von Flüssigkeiten, von H. VOGEL. (Fig. 10 Taf. I.). Der Vf. wendet dazu schon seit langer Zeit die Saugapparate nach der ARZBERGER'schen Konstruktion in der Weise an, daß er über die betreffende Schale einen entsprechend großen Trichter aufhängt, durch welchen die Dämpfe dann abgesaugt werden. Diese Vorrichtung wurde noch dahin verbessert, daß an Stelle der abgesprengten Trichterröhre ein engeres Rohr mit einem Pfropfen befestigt wurde, das die Randhöhe des eigentlichen Trichters erreicht. Man erzielt damit nämlich den Vorteil, daß die eingesaugte Luft nicht den Weg der punktierten Pfeile nimmt, sondern eine größere Oberfläche der verdampfenden Flüssigkeit bestreicht. Der Erfolg lohnt die kleine Mühe, die diese Änderung verursacht. (Rep. anal. Chem.; Pharm. Centralh. 24. 76.)

Über eine neue Methode zur Bestimmung des Stickoxydgases, resp. der Salpetersäure, von C. BÖHMER. (Fig. 11 Taf. I.) Von den vielen Methoden, welche man zur Bestimmung der Salpetersäure angegeben hat, sind diejenigen der ausgedehntesten Anwendung fähig, welche auf der Zersetzung der Salpetersäure durch Eisenchlorür beruhen. Sie werden wohl auch allgemein zu den besten gezählt. Die Methoden, nach welchen man den quantitativen Verlauf dieser Reaktion verfolgt, sind verschiedener Art. PELOUZE bestimmte den Rest des im Überschuß zugesetzten Eisenchlorürs, C. D. BRAUN das durch die Oxydation entstandene Eisenchlorid und endlich SCHLÖSING die Quantität des hieraus resultierenden Stickoxydgases. Die Bestimmung des Stickoxydes wiederum kann auf verschiedene Weise geschehen. SCHLÖSING führt es in Salpetersäure über, F. SCHULZE bestimmt es aus dem Volum. Für beide Zwecke sind mannigfache Apparate angegeben worden.

Von der Voraussetzung ausgehend, daß gravimetrische Methoden zu den genauesten Zahlen führen, suchte Vf. das entbundene Stickoxydgas durch direkte Wägung zu bestimmen. Wie er bereits früher mitteilte (82. 409), besitzen wir in der Chromsäure ein treffliches Absorptionsmittel für Stickoxyd. Auf Grund dieser Thatsache hat er einen Apparat konstruiert, der es gestattet, dieses Gas analog einer bekannten Methode der Kohlensäurebestimmung durch Absorption und Wägung zu bestimmen.

A ist ein hoher, etwa zu zwei Dritteln mit verdünnter Salzsäure gefüllter Standcylinder, in welchem sich ein auf beiden Seiten offenes, unten zu einer Spitze geschmolzenes, nicht zu enges Glasrohr, ein Stück eines unbrauchbar gewordenen Kühlers oder Einschmelzrohres, befindet, das mit Marmorstücken gefüllt ist. In das mittels der eisernen Klemme *l* auf dem Stativ *c* befestigte, 100—150 cm fassende Kölbchen *D* bringt man die Substanz. Das Kölbchen ist mit einem dreifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, durch dessen eine Öffnung ein bis auf den Boden des Kölbchens reichendes, zu einer Spitze ausgezogenes Glasrohr geht, welches durch den mit Schraubenquetschhahn versehenen Gummischlauch *e* mit dem Kohlensäureentwicklungsapparat *A* in Verbindung steht. Ein mit Glashahn versehener und ebenfalls zu einer Spitze ausgezogener Scheidetrichter *f* geht bis auf den Boden des Kölbchens *D*, während ein drittes, rechtwinklig gebogenes Rohr *g* dicht unter dem Kautschukstopfen abschneidet. Dieses ist mittels eines engen Gummischlauches mit einem gleich weiten, rechtwinkligen Rohre *h* verbunden, welches, durch einen doppelt durchbohrten Kork gehend, bis zu zwei Drittel in das nicht zu enge Reagenrohr *i* hineinragt, das zum Zwecke der Abkühlung in ein mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas gesenkt ist. Ein dicht unter dem Kautschukstopfen des Reagiercylinders abschneidendes, rechtwinklig gebogenes Rohr verbindet dasselbe mit dem Chlorcalciumrohre *K*. *L* ist ein mit konzentrierter Chromsäurelösung gefüllter Kaliapparat und *M* ein Chlorcalciumröhrchen. Beide sind durch Gummischläuche untereinander und mit dem Chlorcalciumrohre *K* verbunden und zur Absorption des Stickoxydes, resp. des Wassers bestimmt. Die Absorptionsapparate ruhen auf den Stativen *n*, *o* und der Unterlage *p*.

Zum Zwecke der Analyse bringt man die Substanz mit wenig Wasser in das Kochkölbchen *D* und treibt durch Öffnen des Quetschhahnes *g* die Luft durch Kohlensäure aus. Hierauf läßt man durch den Scheidetrichter Eisenchlorür und sehr starke Salzsäure zufließen, stellt die Kohlensäureentwicklung bis auf ein Minimum ab und erwärmt die Flüssigkeit langsam bis zum Kochen.

Das entbundene Stickoxyd passiert zunächst das Reagensrohr *i*, auf dessen Boden sich, mit wenig Wasser übergossen, etwa 0,5 g kohlen-saures Natron befinden. Das Gas wird hier von geringen Mengen mitgerissener Salzsäure und dem größten Teile des Wassers befreit. Nach dem Passieren des Chlorcalciumrohres *K* gelangt es vollständig wasserfrei in die Chromsäure zur Absorption. Ist alles Stickoxyd ausgetrieben, so leitet man kurze Zeit einen langsamen Strom Kohlensäure durch den Apparat, zieht ihn zunächst zwischen *i* und *K* auseinander, saugt mit Hilfe eines an *M* angefügten Gummischlauches Luft hindurch und wägt *L* und *M*.

Da ein Molekül Stickoxyd einem Molekül Salpetersäure entspricht, so läßt sich aus der Gewichtszunahme in bekannter Weise die Salpetersäure berechnen.

Wie Vf. bereits schon früher hervorgehoben, besitzt die Chromsäure in salpetersaurer Lösung die kräftigste Absorptionswirkung. Um daher eine möglichst vollkommene und anhaltende Absorption zu erzielen, wurde der Kaliapparat mit 10 — 15 ccm einer zwölfprozentigen Salpetersäure gefüllt, in welcher 10 g Chromsäure gelöst waren. Eine solche Lösung konnte ohne Nachteil mehrerer-mal hintereinander benutzt werden. (Ztschr. anal. Chem. 22. 20—23. Jan. [Sept. 1882.] Versuchsstat. Münster.)

Eine kleine Veränderung am Pyknometer, von E. WIEDEMANN. (Fig. 12 Taf. I.)

Da in neuerer Zeit mehr und mehr spezifische Gewichtsbestimmungen fester Körper, um Beziehungen zwischen denselben und der chemischen Konstitution aufzufinden, ausgeführt werden, so dürfte die im Folgenden mitgeteilte Verbesserung des Pyknometers nicht ohne Interesse sein. Mittels derselben gelingt es, bei Anwendung von Pulvern ebenso genaue Resultate zu erzielen, wie bei der von größeren Körpern.

Bekanntlich wägt man bei der ersteren Methode zunächst ein Pyknometer leer, dann mit Wasser, dann mit der betreffenden Substanz und endlich mit Wasser und Substanz gefüllt. Sind die Gewichte in diesen Fällen *P*, *II*, *p* und *n*, so ist das spez. Gewicht der Substanz:

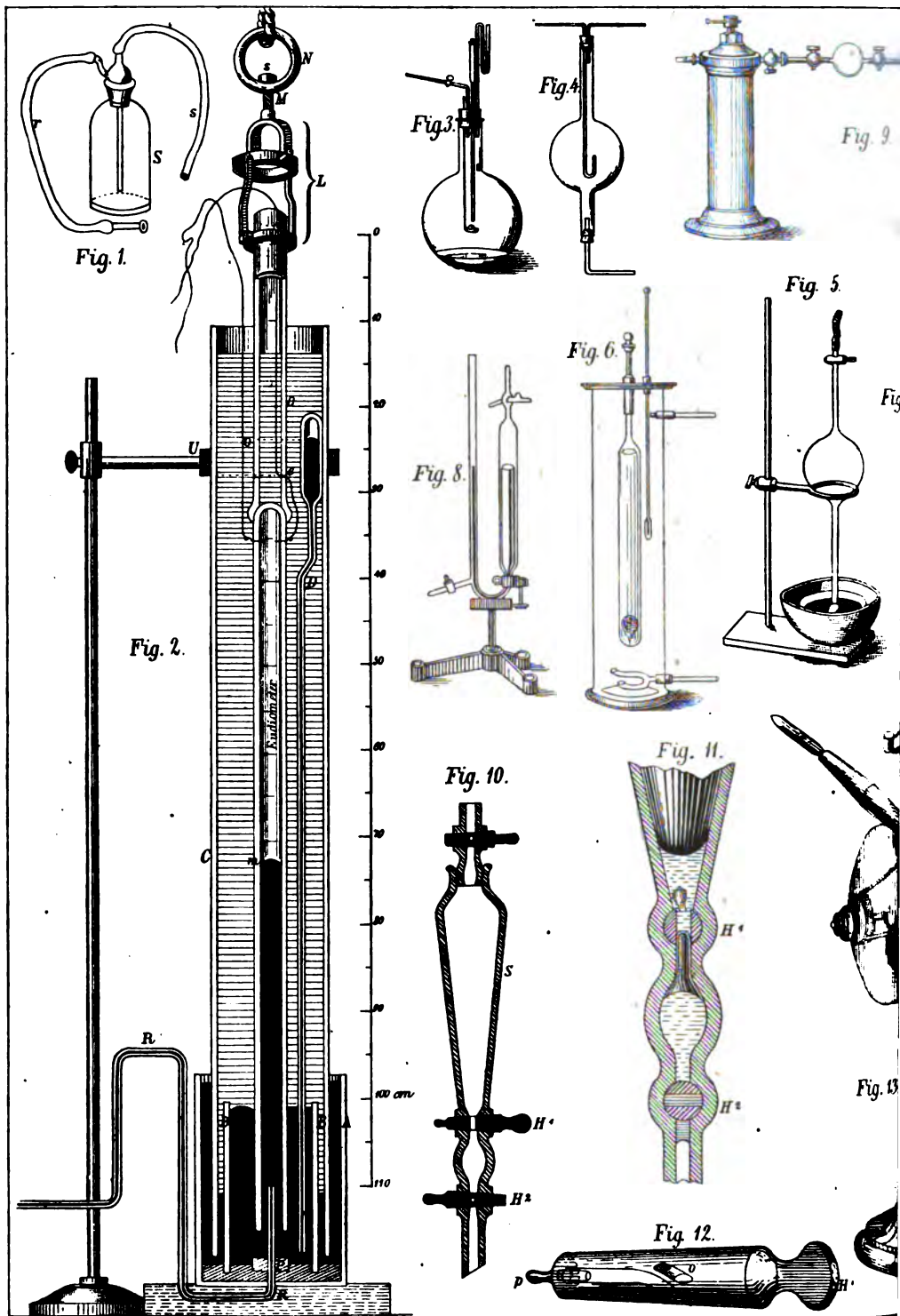
$$s = \frac{p - P}{[II + (p - P)] \pi}.$$

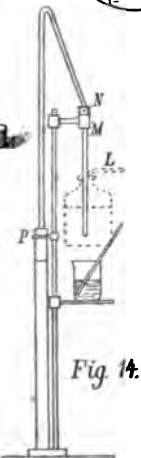
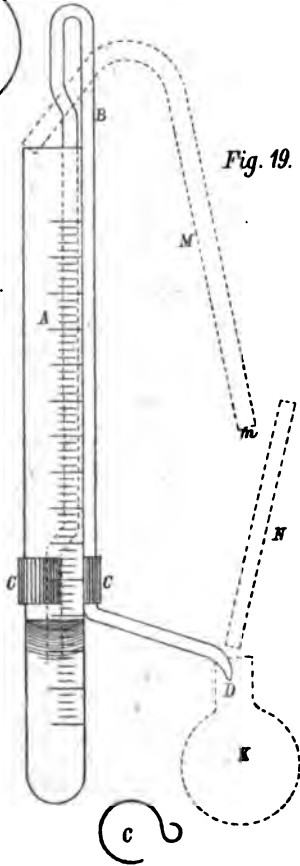
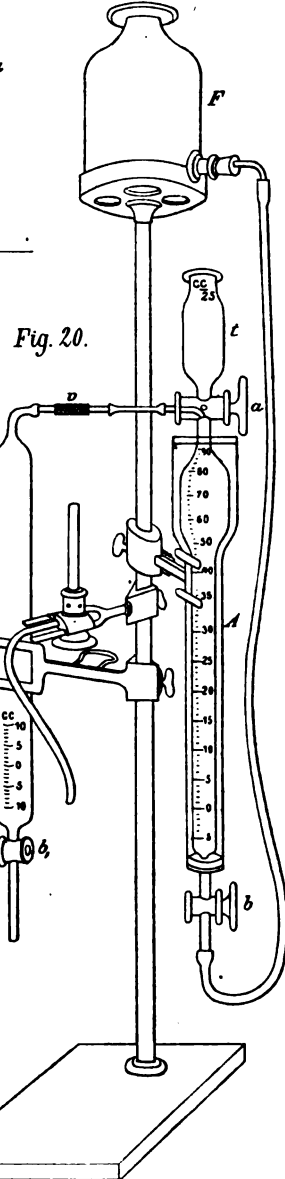
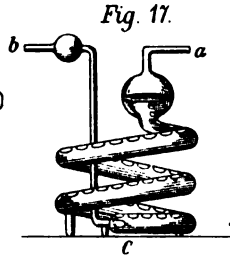
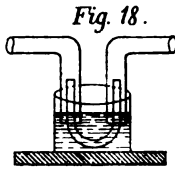
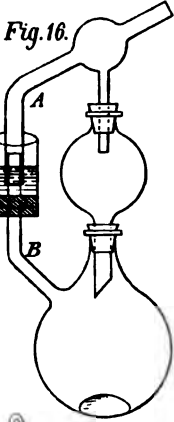
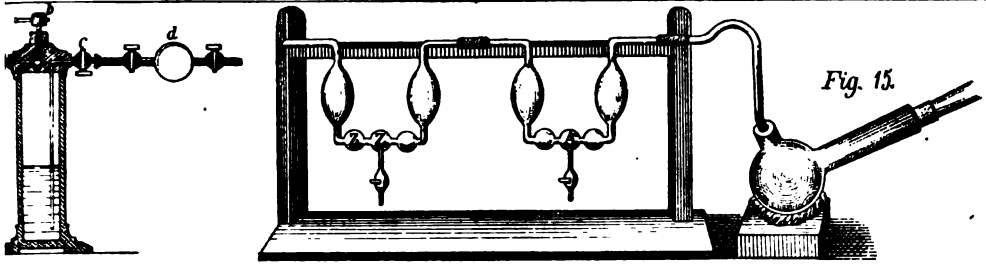
Zwischen den einzelnen Körnchen ist nun aber stets Luft eingeschlossen, und erst durch starkes Auskochen gelingt es, dieselbe zu entfernen, und selbst dann nicht immer. Auf Körper, die beim Erwärmen sich zersetzen oder schmelzen etc., ist diese Methode daher in der bisherigen Form nicht anwendbar oder giebt doch höchst ungenaue Resultate. Auch bei Körpern, die leicht in Wasser schweben oder auf der Oberfläche bleiben, wie fein verteiltes Bariumsulfat, erhält man ungenaue Resultate, indem diese Körper nach dem Kochen nicht wieder zu Boden sinken und beim Einsetzen des Stöpsels zum Teil mit dem überschüssigen Wasser herausgedrängt werden.

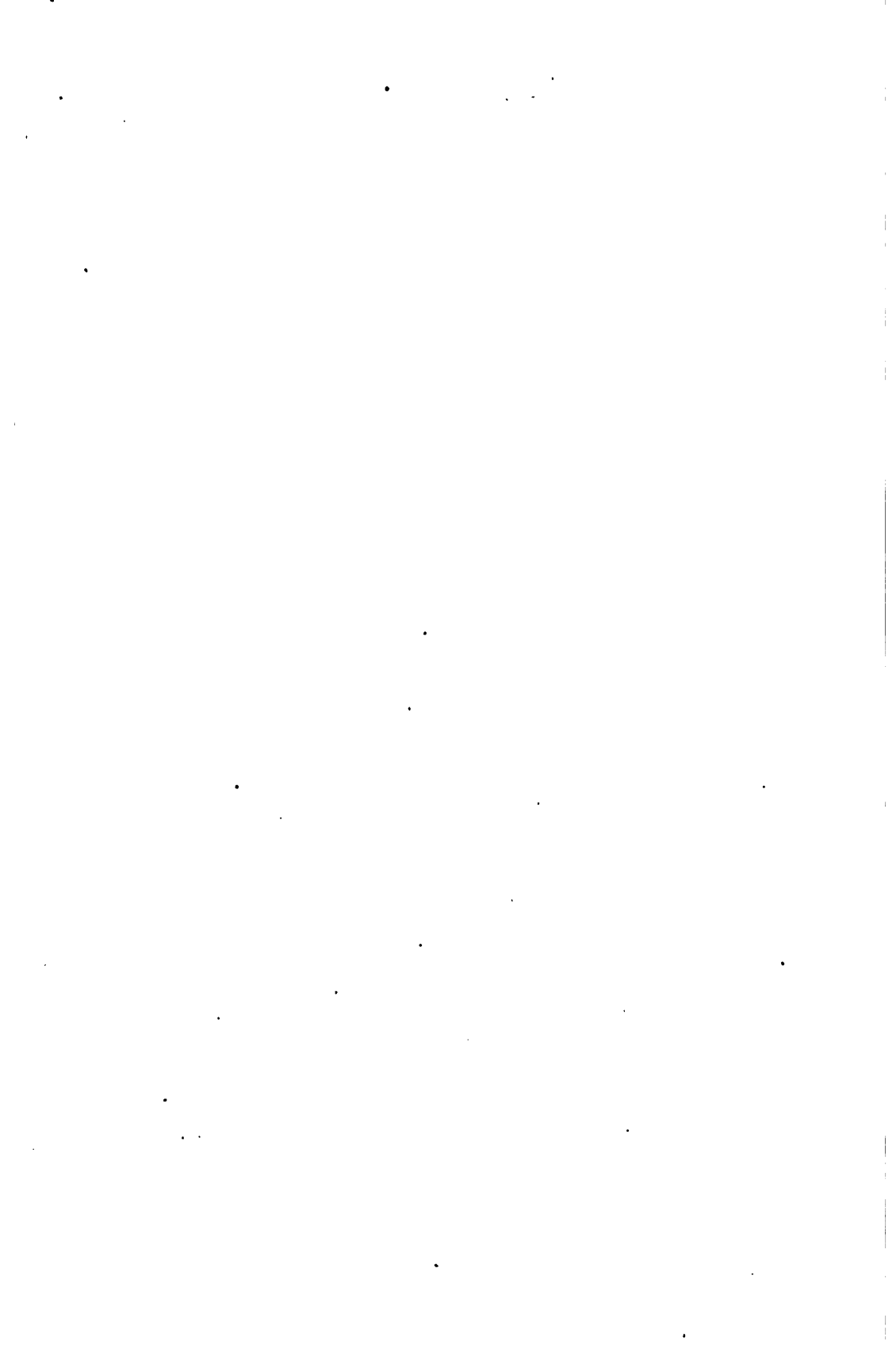
Vf. hat sich nun zum Füllen des Pyknometers einer von ihm schon früher angegebenen Methode (WIED. Ann. 17. 561) bedient, bei welcher der störende Einfluß der Luft vollständig ausgeschlossen ist. *A* ist das Pyknometer, in das der eingeschlifene Stöpsel *a* paßt; derselbe ist von einem Glasrohr durchsetzt, das bei *b* etwas umgebogen ist und bei *c* in den inneren Teil eines Schliffes endigt, dessen äußerer Teil sich an dem aus engen Glasröhren bestehenden Stück *dg* befindet. *f* und *e* sind Hähne, *h* ein kleiner Trichter und *g* der innere Teil eines Schliffes, dessen äußerer Teil mit einer guten Quecksilberluftpumpe, wie sie sich jetzt wohl in jedem Laboratorium finden sollte, verbunden ist.

Man wägt nun zunächst das Pyknometer mit dem ganz schwach angefetteten Stöpsel *a* für sich, letzteren hängt man dabei am besten an der Biegung *b* mittels eines Drahtes auf; dann verbindet man es mit dem Teile *dg*, schließt *e*, dessen Hohlraum vorher mit einem Tropfen Wasser gefüllt ist, öffnet *f* und evakuiert bis zur Luftleere; dann läßt man aus *h* das vorher gut ausgekochte Wasser einfließen, löst das Pyknometer bei *c* los, wischt das Fett daselbst ab und wägt. Dann trocknet man es aus, bringt das Pulver hinein und wiederholt dasselbe Verfahren. Die Röhre ist bei *b* umgebogen, um das Pulver beim Einlassen der Flüssigkeit nicht zu sehr aufzurühren. Wählt man das Pyknometer *A* klein, pumpt zunächst bis zum Hahne *f* alle mit der Pumpe kommunizierenden Räume vollkommen aus, so genügt schon ein drei- bis viermaliges Spül der Pumpe, um den Raum in *A* luftleer zu machen. Bei der dazu nötigen Zeit verlieren aber selbst wasserhaltige Salze, deren Dämpfe eine nicht gar zu große Spannkraft haben, wie z. B. die Doppelsulfate von Zink und Magnesium mit Kalium und Ammonium nur eine so geringe Menge ihres Krystallwassers, dass sich auch für sie hinlänglich genaue Resultate ergeben. (WIED. Ann. 17. 983—985. Dez. 1882.)

Modifikation in der Handhabung der Bunte'schen Gasbürette, von H. VON JÜPTNER. (Fig. 13 Taf. I und Fig. 1 und 20 Taf. II.) Von den zum Zwecke der technischen Gasanalyse vorgeschlagenen Apparaten verdient neben dem STRAD'schen, der in bezug auf Genauigkeit, verbunden mit Handlichkeit und rascher Erlangung der Resultate, wohl bis jetzt einzig dasteht, die BUNTE'sche Gasbürette, insbesondere wegen der letzten beiden Eigenschaften, bei, für







die meisten Fälle der Praxis noch immer völlig ausreichender Genauigkeit der erlangten Resultate, hervorgehoben zu werden.

In Fig. 13 Taf. I ist die Bürette abgebildet. Um sie mit Gas zu füllen, wird durch Drehen des Dreiweghahnes *a* die Verbindung zwischen der Bürette *A* und dem Trichteraufsatz *t* hergestellt und durch Öffnen der Hähne *b* und *q* aus der Flasche *F* solange Wasser zufließen gelassen, bis es über der Bohrung des Hahnes *a* steht; nun wird *q* geschlossen, die Flasche *F* tief gestellt und der Dreiweghahn *a* so gedreht, daß der Meßraum der Bürette *A* mit der axialen Bohrung desselben kommuniziert. Nun verbindet man die Bürette durch einen über die Spitze des Dreiweghahnes geschobenen Kautschukschlauch mit der Gasquelle oder dem Gasreservoir und saugt durch Öffnen des Hahnes *q* das Gas in die Bürette. Um die anfänglich vorhandene Luft zu entfernen, thut man gut, durch Drehen von *a* die Bürette *A* mit *t* in Verbindung zu setzen und das eingesaugte Gas durch Heben der Flasche *F* wieder auszutreiben. Nach ein- bis zweimaliger Wiederholung dieser Operation ist das in der Bürette enthaltene Gas luftfrei. Steht das Gas unter Druck, so läßt man durch passende Drehung des Dreiweghahnes einen Teil des Gases durch das Wasser im Trichteraufsatz entweichen, um die in der Leitung vorhandene Luft vollständig zu entfernen.

Zum Abmessen des eingeschlossenen Gasquantums wird der Trichteraufsatz *t* bis zur Marke mit Wasser gefüllt, der Hahn *q* geschlossen und *a* so gedreht, daß *A* mit *t* in Verbindung steht. Nun läßt man bei erhobener Flasche *F* durch Öffnen von *q* solange Flüssigkeit in die Bürette eintreten, bis sie den Nullpunkt der Teilung erreicht hat, wobei jedoch der Trichteraufsatz bis zur Marke gefüllt bleiben muß.

Während nun BUNTE die Spitze des Dreiweghahnes mit Kautschukschlauch und Glasstäbchen schließt, verwendet Vf. hierzu einen Kautschukschlauch mit dem Quetschhahn *V*₁, worauf man durch Drehen von *b* und *a* um 90° die Gassäule absperrt.

Die zur Untersuchung verwendete Gasprobe beträgt nun 100 cem bei dem durch die Höhe der Wassersäule im Trichteraufsatz und dem herrschenden Luftdrucke gegebenen Arbeitsdrucke.

Um Absorptionsmittel in die Bürette zu bringen, entfernt BUNTE das im Meßrohr befindliche Wasser, indem er den Kautschukschlauch *s* der Flasche *S* (Fig. 1 Taf. II) mit der Spitze der Bürette verbindet, den Hahn *b* öffnet und an dem Mundstücke des Schlauches *r* saugt. Ist das Wasser bis auf einen geringen Rest entfernt, schließt er *b* und nimmt die Saugflasche ab. Die Absorptionsflüssigkeiten werden in eine Porzellanschale gegeben, die Spitze der Bürette unter den Flüssigkeitsspiegel getaucht und durch Öffnen des Hahnes *b* das Absorptionsmittel in die Bürette gesaugt. Nach Schließen des Hahnes *b* faßt er die Bürette am Trichteraufsatz, indem er dessen Öffnung mit dem Ballen der Hand verschließt, und schüttelt dieselbe in ihrer Längsrichtung. Nach einiger Zeit wird die Spitze der Bürette nochmals in die Absorptionsflüssigkeit getaucht und *b* geöffnet. Steigt dieselbe neuerdings in der Bürette auf; so schließt man den Hahn *b* und schüttelt abermals, bis endlich, nach mehrfachen Wiederholungen dieses Vorganges, das Flüssigkeitsniveau in der Bürette konstant bleibt.

Nach beendeter Reaktion wird durch Drehen von *a* das Meßrohr mit dem Trichteraufsatz in Verbindung gesetzt, wodurch Wasser aus letzterem in ersteres einfließt, und der Trichter bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Der nun im Meßrohr abgelesene Flüssigkeitsstand giebt sofort das Volumen des absorbierten Gasteiles in Prozenten.

Da bei dem Absaugen der Flüssigkeit mit der Saugflasche *S* leicht Luftblasen in die Bürette steigen, wendet Vf. ein etwas anderes Verfahren an, durch welches außerdem die Absorption beschleunigt und das unbequeme Verschließen des Trichteraufsatzes beim Schütteln vermieden wird.

Durch Öffnen des Quetschhahnes *V*₁ wird das Wasser aus dem Trichteraufsatz entleert, worauf man denselben wieder schließt und den Aufsatz mit der Absorptionsflüssigkeit füllt, die man durch Öffnen der Hähne *a* und *b* in die Bürette bringt. Nach Schließen von *a* und *b* und Ablauflassen des Flüssigkeitsrestes im Trichteraufsatz wird die Bürette geschüttelt, wozu man sie, um eine Erwärmung des Meßrohres zu vermeiden, bei der unteren Spitze und am Trichteraufsatz faßt. Das hierbei leicht eintretende Herausspringen der Glashähne wird durch auf die Enden ihrer Lilien fest aufgeschobene Kautschukschläuche verhindert. Nach beendetem Schütteln wird der Trichteraufsatz neuerdings mit der Absorptionsflüssigkeit gefüllt und *a* geöffnet. Fließt aus demselben Flüssigkeit nach, so wird die Operation wiederholt, bis das Flüssigkeitsniveau im Trichteraufsatz und Meßrohr konstant bleibt.

Die Reihenfolge, in welcher die Absorptionen bei Gicht-, Generator- und Rauchgasanalysen vorgenommen werden, ist folgende: CO₂ wird absorbiert durch Kalilauge. O wird absorbiert durch alkalische Pyrogallussäurelösung. CO wird absorbiert durch ammoniakalische oder salzsaure Kupferchloridlösung. Zur Bestimmung des Wasserstoffs und der Kohlenwasserstoffe (eventuell auch des Kohlenoxydes) läßt man durch Öffnen von *a* und *b* und Senken der Flasche *F* Luft eintreten, mißt das eingetretene Luftvolum, verbindet die Spitze des Hahnes *a* mit einem Palladiumdraht enthaltenden Verbrennungsröhrchen und dessen anderes Ende mit dem Rohre *B* (Fig. 20 Taf. II), das bis zu seiner oberen Verengung mit Wasser gefüllt ist, und pumpt die

Luft, nachdem der Palladiumdraht zur Rotglut* gebracht wurde, nach *B* und wieder retour, wobei man Sorge tragen muß, daß kein Wasser in das Verbrennungsrohr gelangt. Nun wird das Gasvolum neuerdings abgelesen, die entstandene Kohlensäure und der überschüssige Sauerstoff absorbiert (sollte keiner vorhanden sein, so muß neuerdings Luft Zutreten gelassen und verbrannt werden) und hieraus die gesuchten Bestandteile berechnet. (Österr. Ztschr. 30. 572—573 und 593—594. 28. Okt. und 4. Nov. Neuberg.)

Eine Verbesserung der gasanalytischen Methoden, von J. GEPPELT. (Fig. 2 Taf. II.). Die Figur zeigt das Eudiometer in der vom VI. verbesserten Form und Aufstellung. *A* ist ein gewöhnliches Elementenglas, dessen Boden mit einer Schicht Kolophoniumwachs bedeckt ist. In dieses ist der Glaszylinder *BB* eingesetzt; er dient als Quecksilberwanne. Das Eudiometer ist genau über seiner Mitte aufgehängt und zwar mittels der CARDANI'schen Aufhängung *L*. Es stellt sich dadurch immer senkrecht. Um es aber auch um seine Achse drehen und die Skala in die zum Ablesen geeignetste Lage bringen zu können, geht die CARDANI'sche Aufhängung oben in eine Schraube *M* aus, welche durch eine Bohrung des Ringes *N* geführt und oben mit einem Knöpfchen *s* versehen ist. Von diesem Ringe *N* geht eine Schnur nach einer Rolle an der Decke des Zimmers und von hier aus nach einem beliebig anzubringenden Befestigungspunkte. Das Eudiometer ist mit einem Glasmantel *C* umgeben, welcher mit Wasser gefüllt ist. Er steht in dem ringförmigen Raume zwischen *A* und *B* und die Wassersäule in *C* wird durch Quecksilber balanciert. Neben dem Eudiometer ist in der Quecksilberwanne *B* ein Barometer *D* aufgestellt von der aus der Figur ersichtlichen Form. Die Länge des Eudiometers ist so bemessen, daß sein oberes Ende etwa 10 cm unter dem Quecksilberniveau im Barometer steht. Das Eudiometerrohr ist noch mit einem anderen Rohre *B* fest verbunden, welches bei *e* eine seitliche Öffnung hat. Füllt man den Mantel *C* mit Wasser, so füllt sich auch das Rohr *B*. Diese Einrichtung ist deshalb getroffen, um die Ablesung zu vereinfachen. Visiert man nämlich mit dem Fernrohre, dessen Achse genau horizontal steht, durch das Rohr *B* hindurch nach dem Manometer, so liegt der an der Eudiometerskala bestimmte Punkt *v* genau in Barometerhöhe über dem Quecksilberspiegel der Wanne. Es ist daher, wenn man den Punkt *m* der Eudiometerskala, an dem sich der Eudiometermeniskus befindet, bestimmt hat, $m-v$ der auf dem Gase im Eudiometer liegende Druck. Durch diese zwei Ablesungen sind also Druck und Volum des Gases bestimmt. Das Rohr *B* ist deshalb mit Wasser gefüllt, damit nicht durch Strahlenbrechung der Meniskus des Barometers stark verkleinert erscheine. Durch die Aufstellung des Barometers in der Quecksilberwanne wird noch ein anderer Vorteil erreicht. Da man nämlich sehr häufig Gase zu analysieren hat, welche mit Wasserdampf gesättigt sind, so hat man nicht nötig, die Tension des Wasserdampfes in Abrechnung zu bringen, wenn man das Vakuum des Barometers durch einen Tropfen destilliertes Wasser feucht macht. Dasselbe Prinzip würde selbstverständlich auch für jede andere Flüssigkeit als Wasser gelten. Brächte man z. B. absoluten Alkohol oder Salzlösungen in das vorher trockne Eudiometer, so braucht man jetzt nur mit diesen Substanzen auch die Wände des Barometers zu befeuchten, um ihre Spannung im Eudiometer fernerhin vernachlässigen zu können.

Ändert sich bei Schwankungen des Luftdruckes der Druck, der auf dem Quecksilberspiegel der Wanne liegt, so ändert sich selbstverständlich auch der Druck, der auf dem Gase in dem Eudiometer lastet, d. h. die Größe $v m$. Wie aber auch der Druck schwankt, immer zeigt $v m$ den Druck, der auf dem Gase im Eudiometer liegt. Versenkt man nun die Quecksilberwanne mit Eudiometer und Barometer unter Wasser, so wird der Druck, der auf dem Quecksilberspiegel der Wanne liegt, vermehrt um den Druck der Wassersäule, vom Quecksilberspiegel der Wanne bis zum Wasserspiegel. Es wirkt aber diese Druckvermehrung, wie oben dargethan, auch sofort auf die Größe $v m$. Man braucht daher die Höhe der Wassersäule über dem Quecksilberspiegel nicht für sich zu messen. In der Größe $v m$ ist bereits der Druck der Wassersäule enthalten. Es sind daher auch in der Analyse unter Wasser nur zwei Ablesungen nötig, um, Druck und Volum des zu messenden Gases zu bestimmen.

Um die Gase und die absorbierenden Flüssigkeiten bequem in die Eudiometeröhre einbringen zu können, ist der Boden des Glases *A* von einer Glasröhre *R* durchbohrt, welche in der aus der Figur ersichtlichen Weise gebogen ist. Über das Ende derselben wird ein Kautschukschlauch geschoben. Soll z. B. Kalilauge eingeführt werden, so werden einige Kubikzentimeter derselben in einer Hartgummispritze aufgesogen, die Spitze der Spritze in das Kautschukrohr gesteckt und der Stempel der Spritze etwas zurückgezogen, wodurch die im Rohre *R* enthaltene Luft ausgesogen wird. Sie sammelt sich über der Kalilauge in der Spritze und wenn man nun den Stempel vorwärts schiebt, tritt die Kalilauge in das Eudiometerrohr. *P* ist eine Gummiplatte, welche

* Wenn der Palladiumdraht mindestens zur Kirschrotglut gebracht wird, gelingt die Verbrennung von H , CH_4 , C_2H_4 und C_2H_2 vollständig.

dazu dient, das Eudiometer bei der Verpuffung aufzusetzen. Durch das Rohr *R* werden auch die Gase eingeleitet.

Der Vf. beschreibt noch eine Vorrichtung zur Entwicklung von Wasserstoff, welche in der Abbildung weggelassen ist.

Bei der Ausführung der Analyse verfährt man am besten folgendermaßen:

Das Eudiometer wird neben das Barometer in die Quecksilberwanne gesetzt und zunächst einfach in den Ring *U* gelehnt, der nachher den großen Glaszylinder hält. Dann wird der große Glaszylinder über Eudiometer und Barometer durch den Ring gezogen und mit Wasser gefüllt, dem man durch längeres Stehenlassen in dem betreffenden Raume ungefähr Zimmertemperatur gegeben. Jetzt erst befestigt man das Eudiometer an der CARDANI'schen Aufhängung und stellt das Barometer richtig. Die Aufhängung ist so befestigt, daß, wenn das Eudiometer in sie eingeklemmt ist, es über der Röhre *R* hängt. Das Barometer fixiert man zweckmäßig in seiner Stellung durch einen umgeschlungenen und außen irgendwo befestigten Faden. Die Thermometerablesungen werden mit bloßem Auge gemacht; das Thermometer muß recht empfindlich sein, damit man schnell kontrollieren kann, ob die Schichten über dem Eudiometermeniskus gleiche Temperatur haben. Ist dies nicht der Fall, so bläst man mittels eines Schlauches Luft in das Wasser. Die Absorption der Gase durch eingeführte Flüssigkeiten befördert man, indem man durch rhythmisches langsames Ziehen und Fallenlassen des Strickes, an dem das Eudiometer hängt, dasselbe auf und niedersteigen läßt.

Die angegebene Konstruktion ist, wie ersichtlich, nur für eine Analyse und ein Eudiometer. Vf. ist jetzt damit beschäftigt, dieselbe für eine Anzahl gleichzeitiger Analysen umzuändern, einfach, indem er statt des Glaszylinders *C* einen breiten, oben und unten offenen Glaskasten anwendet und die untere Konstruktion demgemäß umändert.

Fernerhin ist er damit beschäftigt, die Methode nach der Seite hin zu vervollkommen, daß eine bequeme Gasabsorption auch durch feste Substanzen ermöglicht wird.

Die Größenverhältnisse des Apparates sind folgende. Das Rohr *A* ist 14 cm hoch, sein Durchmesser beträgt 12 cm, die Kolophoniumschicht ist $1\frac{1}{2}$ cm hoch; der innere Cylinder *B* ragt aus dieser 8 cm hervor und ist 8 cm breit. Der große Cylinder *C* ist 1,10 m, der Durchmesser seines Lumens 10,0 cm, seine Wandstärke $\frac{1}{2}$ cm. Das Eudiometer ist 1,20 m, das Rohr *B* ist 40 cm lang. (Ber. Chem. Ges. 15. 2403—10.)

Vorlesungsversuche, von A. W. HOFMANN. *Verbrennung von Phosphor in einem abgesperrten Luftvolum.* (Fig. 3—9 Taf. II.). Ein inwendig trockner Zweiliterballon ist mit einem vierfach durchbohrten Kork verschlossen, welcher einen Phosphorlöffel, eine beiderseits offene, oben erweiterte Glasröhre, ein Manometer und eine mit einem Hahne verschlossene Glasröhre trägt (Fig. 3). Der Phosphorlöffel wird mit etwas Asbest bedeckt und ein Stück trockner Phosphor daraufgelegt. Dann wirft man einen erhitzten kurzen Kupferdraht durch die Röhre und verschließt dieselbe rasch. Das Quecksilber im Manometer steigt im inneren Schenkel und nach dem Öffnen des Glashahnes tritt Luft ein. Hat man den Apparat samt Phosphor und Kupferdraht vorher gewogen, so läßt sich nach dem Einstromen von Luft eine Gewichtszunahme konstatieren.

2. *Verbrennung von Sauerstoff und Wasserstoff.* Hierzu dient der in Fig. 4 abgebildete Apparat. Durch das untere Rohr wird ein starker Wasserstoffstrom eingeleitet, an der oberen Öffnung entzündet und dann der Kork mit dem gebogenen Glasrohr, aus welchem Sauerstoff strömt, eingesetzt. Derselbe Apparat kann auch zur Verbrennung von Sauerstoff in Schwefelwasserstoff oder von Chlor in Wasserstoff dienen.

3. *Volumetrische Beziehung zwischen flüssigem und gasförmigem Wasser* (Fig. 4.). Die Kugel des abgebildeten Apparates hat einen Inhalt von etwa 300 cc. Sie wird über eine Quecksilberwanne so aufgestellt, daß die untere Öffnung etwa 1 cm über dem Quecksilberspiegel steht. Dann leitet man einen kräftigen Wasserdampfstrom aus einem Dampfkessel von oben her ein und senkt nach 5—6 Minuten die Mündung des unteren Rohres in das Quecksilber, indem man zugleich den Glashahn schließt. Das Quecksilber steigt in der Kugel auf und nach kurzer Zeit hat sich das verdichtete Wasser als kurzer dünner Faden unter dem Glashahne gesammelt.

5. *Dichtigkeitsmaximum des Wassers* (Fig. 6.). Eine unten geschlossene Glasröhre von 15 cm Länge und 2 cm Durchmesser ist mit destilliertem Wasser gefüllt, in welchem ein gefärbter Glaskörper bei 4° gerade noch schwimmt. Steigt die Temperatur über oder fällt sie unter die genannte, so sinkt der Glaskörper. Sobald das Gewicht des Glaskörpers in geeigneter Weise eingestellt ist, wird auch das obere Ende des Rohres zugeschmolzen. In dieser Form ist der Apparat ein für allemal fertig. Man stellt den Versuch am besten in der Art an, daß man das Maximumdichtigkeitsrohr, so werde der Apparat genannt, in einem Cylinder mit Eiswasser umgiebt. Der Glaskörper liegt in diesem Falle am Boden. Nun läßt man langsam einen Strom Wasser von gewöhnlicher Temperatur von unten nach oben durch den Cylinder fließen. Nach einiger Zeit steigt der Glaskörper bis zur Oberfläche, um bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf den Boden des Cylinders zurückzufallen. Es braucht kaum bemerkt zu werden, daß die Tempe-

ratur, welche das Wasser in dem äußeren Cylinder in dem Augenblicke zeigt, in welchem der Glaskörper oben anlangt, nicht die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums, sondern eine um einige Grade höhere ($7-8^{\circ}$) ist.

6. *Volumetrische Analyse des Ammoniaks.* (Fig. 7.). Die Einrichtung des Apparates ist aus der Figur ersichtlich. Der mit dem Stöpsel zu verschließende Schenkel wird bis zu dem darin angebrachten Hahne (dem Scheidehahne) mit reinem Chlorgas gefüllt. Man leitet das Chlor so lange hindurch, bis es von Natronlauge vollständig absorbiert ist. Dann sperrt man es durch Aufsetzen des Stöpsels und Schließen des Scheidehahnes ab und füllt den offenen Schenkel, nachdem man ihn durch wiederholtes Eingießen von Wasser von allem Chlor befreit hat, mit Ammoniakflüssigkeit, welche mit Lackmüstinktur dunkelblau gefärbt ist. Hierauf läßt man durch vorsichtiges Öffnen des Scheidehahnes 10 ccm Ammoniakflüssigkeit in das Chlor eintreten und schließt den Hahn wieder, während man das überschüssige Ammoniak durch den seitlich angebrachten Ablaufhahn ausfließen läßt. Hat man durch mehrmaliges Schütteln die Zersetzung des Ammoniaks durch Chlor bewirkt, so füllt man den offenen Schenkel mit zwanzigfach verdünnter Schwefelsäure, welche man durch Öffnen des Scheidehahnes dann in den geschlossenen Schenkel eintreten läßt. Die blaue Lösung rötet sich und erfüllt nach dem Adjustieren der Flüssigkeit in beiden Schenkeln $\frac{2}{3}$ des Raumes zwischen Stöpsel und Scheidehahn. An Stelle von 3 Vol. Chlor ist 1 Vol. Stickstoff getreten.

7. *Volumetrische Beziehung des Ammoniakgases zu dem in ihm enthaltenen Stickstoffe.* Hierzu benutzt man denselben Apparat und zersetzt das Ammoniak durch eine alkalische Bromlösung nach dem Vorgange von W. KNOP. Der Raum zwischen Stöpsel und Scheidehahn, welcher durch einen Kautschukring in zwei gleiche Volume geteilt ist, wird mit trockenem Ammoniakgas gefüllt und in den offenen Schenkel eine Lösung von 20 ccm Brom in 300 ccm zehnprozentiger Natronlauge eingegossen. Durch Öffnen des Scheidehahnes läßt man von dieser Lösung Bromlösung in das Ammoniakgas eintreten, schüttelt und sieht dann, wie nach dem Wiederöffnen des Hahnes, soviel Flüssigkeit in den geschlossenen Schenkel eintreten, daß nur noch ein Volum Gas (Stickstoff) übrigbleibt.

8. *Verflüssigte Gase.* Schon seit vielen Jahren bedient sich der Vf. für Vorlesungszwecke fast ausschließlich des verflüssigten Schwefeldioxyds, welches das Gas momentan und in beliebigem Strome zur Verfügung stellt und daher auch schon aus ökonomischen Gründen zu empfehlen ist. Die Verflüssigung des Dioxyds geschah früher in einem Glasapparate, der etwa 300 ccm der Flüssigkeit faßt. Der Apparat ist 16 Jahre im Gebrauche gewesen, ohne daß sich ein Übelstand geltend gemacht hätte. Die äußerst heftige Explosion einer mit flüssigem Schwefeldioxyd beschickten Glasflasche in der chemischen Abteilung der Berliner Gewerbeausstellung im Jahre 1849 hat indessen gezeigt, daß die Handhabung des flüssigen Schwefeldioxyds in gläsernen Apparaten immerhin mit einiger Gefahr verbunden ist. Die explodierte Flasche war allerdings von wesentlich anderer Konstruktion, als der von dem Vf. verwendete Apparat; er hat es gleichwohl für angezeigt erachtet, das Glasgefäß durch einen Metallapparat zu ersetzen (Fig. 9).

Dieser Apparat ist in Kupfer ausgeführt. Der Cylinder hat eine Höhe von 18 cm und einen Durchmesser von 5,2 cm. Die Dicke des Metalles ist 0,60 cm, so daß jede Gefahr einer Explosion ausgeschlossen ist. Der massive Deckel des Apparates ist aufgeschraubt. Die Mündung *a*, welche durch die Schraube *b* verschlossen wird, liefert einen Strom gasförmiger Säure. Die Beschickung erfolgt durch die Mündung *c*, welche nach innen mit einem bis unter den Spiegel der Flüssigkeit tauchenden Rohre in Verbindung steht; sie liefert daher auch beim Öffnen einen Strahl des verflüssigten Gases. Zur Ansammlung begrenzter Mengen der Flüssigkeit dient eine Glaskugel *d* mit zwei angekitteten Metallhähnen, welche an die Mündung *c* angeschraubt werden kann.

Ein Apparat von den angegebenen Dimensionen hat eine Kapazität von 382 ccm. Wenn er mit 350 g flüssigen Schwefeldioxyds gefüllt ist, so bleiben 139 ccm frei, da 350 g der flüssigen Säure (Vol.-Gew. = 1,44) nur 243 ccm erfüllen; man hat daher $\frac{350}{2,87} = 122$ Normalliter Gas

zur Verfügung, welcher Vorrat mehr als den Jahresbedarf deckt. Der Apparat ist seit etwa zwei Jahren im Gebrauche und hat sich trefflich bewährt. Nachdem er zwölf Monate lang mit dem Dioxyd beschickt gewesen war, wurde der Deckel abgeschraubt: die innere Kupferwand zeigte sich noch ebenso spiegelblank, wie sie bei der Füllung gewesen war. Man hat nur Sorge zu tragen, daß das Gas vollkommen trocken in den Apparat gelange.

In ähnlicher Weise läßt sich Ammoniakgas bequem im flüssigen Zustande aufbewahren. Vf. hat für diesen Zweck bisher keinen besonderen Apparat herstellen lassen, sondern die schmiedeeiserne Flasche des NATTERER'schen Apparates verwendet, welche gewöhnlich zur Verdichtung der Kohlensäure dient. Eine solche Flasche faßt beiläufig 500 g flüssigen Ammoniaks; man hat also bei voller Beschickung der Flasche einen Vorrat von nicht weniger als $\frac{500}{0,762} = 656$ Normalliter Ammoniakgas in Bereitschaft.

9. *Schwefelsäurefabrikation.* Um die hierbei stattfindende alterierende Oxydation und Reduktion des Stickoxyds zur Anschauung zu bringen, benutzt Vf. den in Fig. 8 abgebildeten Apparat. Derselbe besteht in einer U-Röhre, deren Schenkel verschiedene Durchmesser haben. Der enge, offene Schenkel hat unten den gewöhnlichen Abflaßhahn, der weite Schenkel ist oben mittels eines Dreiweghahnes geschlossen. Man kann den weiten Schenkel graduieren lassen; es ist dies aber keineswegs nötig. Der Apparat läßt sich auch so anordnen, daß beide Schenkel durch eine etwas längere starke Kautschukröhre verbunden sind; man erspart auf diese Weise den Abflaßhahn des engen Schenkels.

Bei Anstellung dieses Versuches beschickt man den mit Quecksilber gefüllten Apparat zunächst mit etwa 40 ccm Stickoxyd und bezeichnet den Stand des Quecksilbers mit einem Papierstreifen. Dann läßt man etwa 60 ccm reinen Schwefeldioxyds — am besten aus einem Apparate, welcher das verflüssigte Gas enthält — eintreten; beide Gase mischen sich ohne Veränderung. Der reine trockene Sauerstoff, welcher nunmehr in den Apparat gelassen wird, muß genau das halbe Volum des zugelassenen Schwefeldioxyds, also in dem angenommenen Falle 30 ccm betragen. Man hat dieses Volum in einem gewöhnlichen Vorlesungsaudiometer bereits abgemessen, und es handelt sich nur noch darum, dasselbe ohne Verlust, und ohne daß Luft mit eintrete, überzuführen, was am besten erreicht wird, wenn man die Öffnungen des Hahnes und des Verbindungsschlauches mit Quecksilber gefüllt hat. Beim Eintreten des Sauerstoffs bilden sich rote Dämpfe, während sich das Gasvolum vermindert; es ist jetzt noch nötig, die Reaktion durch Wasserdampf zu vollenden. Um den Apparat zu schützen, ist es zweckmäßig, den Dampf einen Augenblick von außen vorsichtig auf den weiten Schenkel, zumal aber auf den Dreiweghahn zu leiten. Beim Eintreten des Dampfes zeigen sich vorübergehend die Bleikammerkrystalle, welche sich aber schnell unter Aufbrausen zersetzen; nachgerade sind die roten Dämpfe verschwunden, und nach der Abkühlung und dem Adjustieren des Quecksilbers hat man wieder das ursprüngliche Volum des farblosen Stickoxydes, während auf dem Quecksilber eine dünne Schicht von Schwefelsäure schwimmt. Es darf nicht zuviel Wasserdampf eingelassen werden, weil sich etwas Stickoxyd in der Flüssigkeit löst. Man kann den Versuch auf dieselbe Weise wiederholen, es ist aber bequemer, nunmehr eine bereits vorbereitete Mischung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff (im Verhältnisse von 2 Vol. zu 1 Vol.) einzulassen und diese alsdann durch Wasserdampf in Schwefelsäure zu verwandeln. Auch jetzt zeigt sich nach dem Erkalten und Adjustieren wieder nahezu das ursprüngliche Volum Stickoxyd. Indessen vermindert sich das Volum allmählich, wegen der Löslichkeit des Stickoxydes in der Flüssigkeit, um ein geringes.

Zum Schlusse treibt man zunächst durch Eingießen von Quecksilber das rückständige, durch die Bildung roter Dämpfe leicht erkennbare Stickoxyd aus dem oberen und alsdann die gebildete Schwefelsäure aus dem horizontalen Arme des Dreiweghahnes aus; letztere braucht dann nur noch durch Barytlösung identifiziert zu werden.

10. *Elektrolyse der Chlorwasserstoffsäure.* Das Volumverhältnis der aus der Salzsäure durch Elektrolyse entwickelten Elementargase wird gezeigt, indem man in einer U-förmigen Röhre (Fig. 7 Taf. I) das Chlor durch Jodkalium absorbieren läßt.

11. *Volumetrische Erscheinungen beim Übergange des Wasserstoffes und Chlors in Chlorwasserstoffsäure.* In einem weithalsigen, mit trockener Luft gefüllten Zweiliterkolben hängt man ein kleines, vor der Lampe geblasenes Chlorknallgasgefäß auf, verschließt die Mündung mit einem Kork, der ein offnes Quecksilbermanometer trägt und bringt das Chlorknallgas durch Magnesiumlicht zur Explosion. Schon nach wenig Augenblicken steht das Quecksilber in beiden Schenkeln der Sicherheitörhre wieder im Niveau, ein Beweis, daß weder Ausdehnung noch Verdichtung stattgefunden hat.

12. *Verbrennungserscheinungen.* Die Verbrennung von Magnesiumdraht wird in einem gewogenen, geschlossenen und trockenen Zweiliterkolben vorgenommen. Nach dem Abkühlen und Einlassen von Luft läßt sich die Gewichtszunahme konstatieren. Mit noch besserem Erfolge benutzt man zur Verbrennung Phosphor (s. den dazu dienenden Apparat Fig. 3).

13. *Gleichvolumigkeit der Kohlensäure mit dem bei ihrer Bildung verbrauchten Sauerstoffe.* Ein mit trockenem Sauerstoffe gefüllter Ballon trägt mittels eines wohlverschließenden Korkes eine mit Quecksilber beschickte, verschlungene Sicherheitörhre, welche als Manometer dient; neben derselben durchsetzt den Kork eine oben und unten offene, oben etwas erweiterte, unten etwas verengte Glasröhre, welche oben mit einem Kork verschlossen ist. Durch diese Röhre wird ein an einem Ende schwach glimmendes Kohlenstäbchen in den Ballon geworfen. Der Vf. bereitet die hierzu dienenden Kohlenstäbchen, indem er einen steifen Teig von Kienruß mit etwas Gummiwasser bereitet und diesen durch ein Glasrohr treibt. Die so erhaltenen Stäbchen werden bei 100° getrocknet und in einem Kohlensäurestrom ausgeglüht. Die Verbrennung in Sauerstoff erfolgt ganz ruhig und nach dem Erkalten stellt sich das Quecksilber im Manometer wieder ins Niveau.

14. *Zerlegung des Wassers durch metallisches Natrium.* Um die Natriumkugel bequem und sicher unter den mit Wasser gefüllten Cylinder zu bringen, spielt man sie mit einer Packnadel an.

15. *Alternierende Zerlegung und Wiederbildung des Wassers.* Der bekannte Versuch, das Wasser in einem

Eudiometer durch den elektrischen Strom zu zerlegen und die entwickelten Gase durch den Funken wieder zu vereinigen, welcher gewöhnlich mit der Zertrümmerung der Röhre endigt, läßt sich sehr bequem und ganz sicher in der U-Röhre ausführen. Der geschlossene Schenkel des Apparates ist in diesem Falle oben mit Funkendrähten, etwas tiefer mit Polplatten versehen. Der Bug der U-Röhre wird bis in die Nähe der Polplatten mit Quecksilber gefüllt; der obere Teil des geschlossenen Schenkels enthält das angesäuerte Wasser. Man verschließt den offenen Schenkel mit einem Kork, läßt das Quecksilber aus dem Ablasshahne abfließen, bis es in dem luftgefüllten Schenkel 5—6 cm niedriger steht als in dem anderen, hängt alsdann die Polenden einer Induktionsmaschine in die Ösen der Funkendrähte und setzt den an den Polplatten zur Wirkung kommenden elektrischen Strom in Bewegung. Sobald das Niveau der Flüssigkeit bis unter die Funkendrähte herabgedrückt ist, springt der Funken der Induktionsmaschine über und entzündet das Knallgas, und zwar, insofern die Luftverdünnung auf der anderen Seite, ohne allen Stofs. Die Entwicklung beginnt von neuem, und das Spiel dauert fort, solange die Anordnung des Apparates dieselbe bleibt.

16. *Äquivalenz von Blei und Zink.* Ein glatt abgedrehter Cylinder aus Zink wird leicht gettet in eine konzentrierte Lösung von Bleiacetat gehängt. Nach Ablauf einer Viertelstunde hat sich eine hinreichende Menge Blei ausgeschieden, welche mit dem Finger in Form eines kompakten Metallringes abgestreift werden kann. Nach dem Trocknen zwischen Fließpapier läßt sich auf einer gewöhnlichen Handwaage zeigen, daß das Gewicht des Bleies dreimal soviel beträgt, als der Gewichtsverlust des Zinkcylinders.

17. *Umgekehrter Leidenfrost'scher Versuch.* Hierzu bedient sich der Vf. des kleinen Platinkolbens, welchen er in seiner „Einleitung in die moderne Chemie“ zur Zersetzung der Salpetersäure beschrieben hat, und den er seitdem auch zur Wasserbildung aus den beiden Komponenten in größerem Maßstabe benutzt.

Ist der Kolben durch gleichzeitiges Einleiten von Wasserstoff und Sauerstoff im geeigneten Volumverhältnisse weißglühend geworden, so kann man ihn nunmehr in kaltes Wasser tauchen, ohne daß auch nur das leiseste Aufzischen stattfindet. Die Kugel des Kolbens hüllt sich alsdann in eine scharf abgegrenzte durchsichtige Wassergasatmosphäre, innerhalb welcher sie ruhig weiter glüht. Die Dauer der Erscheinung wechselt je nach der Temperatur, welche das Metall angenommen hat. Ist die Hitze bis zur beginnenden Weißglut gesteigert worden, so glüht die Kugel unter Wasser zehn Sekunden lang unverändert fort. Der Versuch wird am bequemsten in der Art ausgeführt, daß man den Kolben in ein Stativ einspannt und ein unter demselben stehendes, mit Wasser gefülltes Becherglas hebt, bis sich die Kugel unter dem Wasserspiegel befindet. Senkt man das Becherglas wieder, sobald man eine Herabstimmung der Temperatur beobachtet, so hat sich die Kugel schon nach wenigen Augenblicken wieder hinreichend erhitzt, daß man den Versuch wiederholen kann. Läßt man die Kugel zu lange im Wasser, so verschwindet schließlich die Glut, und es tritt alsdann unter Zischen die Berührung mit dem Wasser ein. Die Dampfbildung ist jedoch in diesem Falle minder explosiv, als bei dem entsprechenden Versuche mit dem Silberkörper, offenbar weil die Masse erwärmten Metalles eine geringere ist. Man kann das Becherglas ruhig in der Hand behalten.

Es braucht kaum darauf hingewiesen zu werden, daß sich dieser umgekehrte LEIDENFROST'sche Versuch am einfachsten mit der Demonstration der Wasserbildung verbinden läßt.

Füllt man das Becherglas bei dem beschriebenen Versuche mit starker Ammoniakflüssigkeit statt mit Wasser, so beobachtet man dasselbe Fortglühen der Kugel in einer Gasatmosphäre, die Erscheinung gewinnt aber noch an Interesse, indem sich nunmehr eine grünlichgelbe züngelnde Ammoniakflamme über der wallenden Oberfläche der Flüssigkeit erhebt. (Ber. Chem. Ges. 15. 2656—77.)

Scheidetrichter und Fettbestimmungsapparat, von A. GAWALOVSKI. Wenn Öle verschiedener Art von Wasser geschieden werden sollen, kommt es häufig vor, daß die Trennungsschicht nicht scharf abgegrenzt ist, wodurch entweder Verlust veranlaßt oder die Scheidung unvollkommen wird. Für solche Fälle bedient sich der Vf. des in Fig. 10—12 Taf. II abgebildeten Scheidetrichters, welcher an seinem unteren Ende zwei Hähne hat, von denen der eine H_1 , wie Fig. 12 zeigt, doppelt durchbohrt ist. H_2 ist der eigentliche Scheidehahn. Man läßt zuerst die untere (wässrige) Flüssigkeit auslaufen, schließt dann H_2 , während H_1 die in der Fig. 10 und 11 abgebildete Stellung hat. Das Öl- und Wassergemisch, welches in dem kleinen, zwischen H_1 und H_2 liegenden Hohlraum sich befindet, scheidet sich, indem das Öl langsam durch H_1 in Tropfen aufsteigt und Wasser dafür niedersinkt (Fig. 11). Sobald dies geschehen ist, stellt man H_1 so, daß der kleine Hohlraum mit der äußeren Luft in Verbindung kommt und öffnet H_2 . (Ztschr. anal. Chem. 22. 28—33. Jan.)

Eine neue Gasgebläselampe, von T. T. MORRELL. (Fig. 13 Taf. II.) Der untere Teil derselben ist ganz wie bei den gewöhnlichen BUNSEN'schen Brennern eingerichtet. Die Mischröhre (aus welcher sonst einfach die Flamme brennt) mündet in ein kleines Centrifugal-

gebläse, welches durch eine beliebige kleine Kraft getrieben wird und eine sehr vollständige Mischung von Luft und Gas bewirkt. Die Austrittsröhre kann nun je nach Belieben vertikal, schief oder horizontal gestellt werden. Durch Aufsetzen verschiedener Spitzen kann man die Flamme bald breit und zum Glühen geeignet, bald spitz machen, so daß sie eine Lötrohrflamme ersetzt. Im letzten Falle ist es auch durch Verringerung des Luftzutritts möglich, eine Reduktionsflamme zu erzeugen. (Ztschr. anal. Chem. 22. 73.)

Bürette für Flüssigkeiten, die Kautschuk angreifen, von KARL ABRAHAM. Diese besteht, wie Fig. 19 Taf. II zeigt, aus einem graduirten Cylinder *A* und einem heberartig gebogenen dünnen Glasrohr *B*, das an dem Cylinder mittels des Ringes *C* so befestigt ist, daß es samt dem Ringe mit geringer Reibung auf und nieder bewegt werden kann. Das zugespitzte Ende des äußeren Heberarmes ist vom Cylinder etwa 5 cm entfernt und hat eine etwa 1 mm weite Ausflußöffnung. Der innere Arm ist unten auf eine Länge von 6 cm so abgebogen, daß seine Achse hier ungefähr mit derjenigen des Cylinders zusammenfällt.

Ist der Heber mit Flüssigkeit gefüllt und sein innerer Arm in dieselbe getaucht, so fließt sie bei *D* aus, und zwar, je nach der Tiefe des Eintauchens, entweder in Form eines Strahles oder in Tropfen, welche sich in Zwischenräumen von ein bis zehn Sekunden ablösen. Hebt man den Heber aus der Flüssigkeit, so hört das Abfließen auf, ohne daß man eine Selbstentleerung des Hebers zu befürchten hat. Dies ist selbst der Fall, wenn eins der Heberenden um 1 cm höher liegt als das andere, sogar ist es vorteilhaft, wenn das äußere Ende um einige (höchstens aber fünf) Millimeter niedriger liegt, als das innere. Die Füllung des Hebers wird dadurch bewerkstelligt, daß man nach Eintauchen desselben in die im Cylinder enthaltene Flüssigkeit entweder an das obere offene Ende des Cylinders ein Rohr *M* setzt, dasselbe samt dem Heber und Cylinder mit der Hand so umfaßt, daß der Cylinder womöglich luftdicht abgeschlossen wird, dann den Mund an das Ende *m* setzt und hineinbläst. Hierdurch wird auf die Flüssigkeit ein Druck ausgeübt, weswegen sie im Heber aufsteigt und denselben füllt. Oder man setzt an das äußere Ende des Hebers einen Kolben *K* und ein Rohr *N*, umfaßt dieselben wie oben und bringt durch Saugen an *N* eine Luftverdünnung in *K* hervor. Letztere Füllungsweise erfordert einige Vorsicht; doch sind beide sehr leicht und verlangen keine Übung. Übrigens kommt das Füllen sehr selten vor, sonst könnte man sich durch Anbringung eines eigenen kleinen Apparates diese Arbeit noch erleichtern.

Die Bürette wird in der Weise angewendet, daß man sie in einem Stative entweder an ihrem oberen oder an ihrem unteren Ende befestigt, den Cylinder und Heber mit der zu gebrauchenden Lösung füllt, dann das Glas mit der zu titrierenden Lösung in die rechte Hand nimmt, die linke aber an den Ring *C* setzt und den Ausfluß durch Auf- und Niederschieben des Hebers beliebig reguliert. Sobald das Ende der Reaktion herannaht, verlangsamt man den Ausfluß mehr und mehr, so daß zuletzt die Tropfen in Zwischenräumen von fünf bis zehn Sekunden fallen. So ist es ganz unmöglich, daß man das Ende der Reaktion auch nur um einen Tropfen verpaßt. Bei schnellem Herausziehen des Hebers aus der Flüssigkeit kommt es vor, daß bei *D* ein Tropfen hängen bleibt; um hierdurch das Ablesen des Flüssigkeitsniveaus nicht ungenau zu machen, bringt man das Ende des inneren Armes mit letzterem wieder in Berührung, wobei der Tropfen eingesaugt wird, und schiebt den Heber wieder in die Höhe. Bei über 40 cm langem Cylinder, also auch Heber, wird die Bürette schon weniger handlich.

Bei dem beschriebenen Apparate ist es nötig, das Glas mit der zu titrierenden Lösung in der Hand zu halten; dies ist weiter kein Übel, da man so das Umrühren durch Schütteln des Glases selbst ersetzt. Bei der in Fig. 14 dargestellten Anordnung steht das Glas und der Heber ruhig, der Cylinder aber wird mit der Hand auf und ab bewegt. Die Klammer *P* umfaßt ihn ganz lose, erlaubt ihm aber keine Seitenbewegung. Sein oberes Ende ist durch einen Pfropfen geschlossen, durch dessen centrale Bohrung der Heber lose eingesteckt ist. Letzterer ist aus 5 mm dickem Glasrohre gefertigt, seine Enden sind zugespitzt — das äußere auf 1 mm, das innere auf 2 mm inneren Durchmessers. Der Halter *M* umfaßt ihn ganz lose, der Kautschukcylinder *N*, welcher auf ersterem liegt, dagegen fest. Dies erlaubt ihm, sich im Halter zu drehen, nimmt ihm aber jede Seitenbewegung. Der Apparat wird in der Weise sehr bequem gefüllt, daß man an das äußere Heberende eine Flasche mit betreffender Lösung bringt, durch die Bohrung des verschließenden Pfropfes den Heber so tief wie möglich hineinsteckt, durch die andere aber mittels des Kniehohres *L* hineinbläst. Hierdurch füllt sich der Heber und dann von selbst der Cylinder. Bei jedem nächsten Füllen des letzteren braucht man nur das äußere Heberende in die geöffnete Flasche mit Lösung zu stecken.

Dieser Apparat ist besonders für beständigen und thätigen Gebrauch zu empfehlen. Da er der Quetschhahnbürette in nichts nachsteht, der Einfachheit und Reinlichkeit der Füllung wegen dieselbe sogar übertrifft, so könnte er sie auch sehr gut ersetzen. (Ztschr. anal. Chem. 22. 28—30. Jan.)

Über einen Apparat zur Bestimmung des Ammoniaks im Trinkwasser, von C. R. TICHBORNE. (Fig. 15 Taf. II.) Wenn man nach der gewöhnlichen Methode das Ammoniak im Trinkwasser bestimmt, indem man ein Drittel desselben abdestilliert, so ist es wegen des geringen Ammoniakgehaltes, der sich überhaupt im Wasser findet, durchaus erforderlich, daß weder aus der Laboratoriumsluft, noch aus den Flammgasen etc. Ammoniak in das Destillat hineinkomme. Der Vf. hat zu diesem Zweck einen Apparat konstruiert, welcher aus einer luftdichten, mit dem Glase der Retorte verbundenen Vorlage besteht. Diese ist durch einen Schlauch mit den beiden Absorptionsapparaten *A* und *Z* verbunden, welche sich von den bekannten Apparaten dieser Art namentlich dadurch unterscheiden, daß an der mittleren Kugel ein Hahnrohr angelötet ist χ . Beide werden mit ausgekochtem, destilliertem (ammoniaksaurem) Wasser gefüllt, was leicht dadurch geschieht, daß man das Hahnrohr in das noch heiße Wasser taucht und dieses durch Saugen hineinzieht. Der Apparat *A* wird stets mit der Vorlage verbunden, *Z* dagegen bildet das Ende. Das Ammoniak kondensiert sich zum größten Teil in der Vorlage, der Rest wird in *A* absorbiert. *Z* dient nur als Verschluss gegen die Luft. Nach Beendigung der Destillation wird nun der Inhalt von *A* mit dem Inhalt der Vorlage gemischt und dann titriert. *Z* bleibt gefüllt und dient für den nächsten Versuch. (Scientific Proceedings of the Royal Dublin Society; Chem. N. 46. 247—248. 1. Dez. 1882.)

Eine Quecksilberzelle als Ersatz für Gummischlauchverbindung, von H. MICHAELIS. (Fig. 16 u. 18 Taf. II.) Der bekannte Extraktionsapparat von DRECHSEL wird in Fällen, bei denen es sich um Extraktionsmittel handelt, welche Gummi nicht angreifen, mit Vorteil benutzt. Sollen jedoch Flüssigkeiten, wie Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. dergl. zur Extraktion dienen, so ist dieser Apparat wegen der Gummischlauchverbindung nicht anzuwenden. Eine Korkverbindung, die etwa an Stelle des Gummischlauches zu setzen wäre, führt ebenfalls Nachteile mit sich. Die nachfolgend beschriebene Rohrverbindung ermöglicht eine handliche Benutzung des Apparates auch für Gummi lösende Flüssigkeiten. Gleichzeitig bildet dieselbe überhaupt eine praktische Vorrichtung, um zwei Glasröhren vollkommen gasdicht und doch zugleich leicht beweglich miteinander zu verbinden. Rohr *A* (Fig. 16) ist an seinem unteren Ende etwas erweitert, resp. Rohr *B* am oberen Ende etwas ausgezogen, so daß *A* 1—2 cm lang über *B* gestülpt werden kann. Ein an beiden Enden offenes Rohr, ungefähr von der Weite eines Reagensglases, wird mittels Kork auf dem Rohre *B* befestigt. Nachdem der Apparat beschickt ist, wird *A* über *B* gestülpt und Quecksilber in *C* gegossen, bis dasselbe ungefähr gleich hoch unter der Mündung von *B* und über der Mündung von *A* steht. Der geeignete Abstand des Quecksilberstandes von den genannten Punkten ist durch Hin- und Herschieben des kleinen Gefäßes *C* auf *B* leicht zu erreichen. Dem Apparate ist durch diese Art der Verbindung zugleich ein Sicherheitsventil gegeben, so daß man ohne Gefahr das Rohr des mit dem Extraktionsgefäße verbundenen LIEBIG'schen Kühlers, um jeden Verlust von etwa nicht kondensiertem Materiale zu vermeiden, verschließen kann, sobald alle Luft verdrängt ist. Jede Druckveränderung innerhalb des Apparates wird dann nur eine Niveauveränderung in *C* zur Folge haben, ohne die Glaswände zu gefährden.

In derselben Weise wie bei dem DRECHSEL'schen Apparate können überhaupt zwei Röhren verbunden werden oder dadurch, daß man eine für sich bestehende Quecksilberzelle, aus welcher die Schenkel eines in der Zelle befestigten U-förmigen Rohres hervorragen (vergl. Fig. 18), zwischen die zu verbindenden Röhren einschaltet.

Die Leichtigkeit, mit welcher einerseits die beschriebenen Vorrichtungen von jedermann hergestellt und andererseits das Schließen und Öffnen der Verbindung durch einfaches Eintauchen und Herausnehmen einer Glasröhre aus dem Quecksilber bewirkt werden kann, ferner die absolute Dichtigkeit dieser Verbindung gegenüber dem Kork und dem Gummischlauche lassen die „Quecksilberverbindungszone“ für viele Zwecke geeignet erscheinen. (Pol. J. 247. 35—36. Jan. Berlin, Pharmakologisches Institut.)

Absorptionsapparat für die Elementaranalyse, von CLEMENS WINKLER. (Fig. 17 Taf. II.) Statt des Chlorcalciumrohres, welches immer etwas Kohlensäure mit absorbiert, empfiehlt der Vf. zur Trocknung von Gasen ein schlangenförmig gewundenes Glasrohr. Für die Elementaranalyse dienen Röhren von 6 mm Rohrweite und 60 mm äußerer Windungsweite. Auch den bekannten PETTENKOFER'schen Röhren, deren Form bereits LUNGE zu verbessern suchte, hat Vf. eine ähnliche Gestalt gegeben und auf diese Weise einen höchst bequemen, trefflich wirkenden Absorptionsapparat erhalten, welcher, ohne eines Stativs zu bedürfen, überall aufgestellt werden kann und wenig Platz erfordert. Die Weite der Röhre beträgt 20 mm und der äußere Windungsdurchmesser 200 mm. Diese Apparate können von FRANZ HUGERSHOFF in Leipzig bezogen werden. (Ztschr. anal. Chem. 21. 545—47. Nov. [15. April] 1882. Freiberg i. S.)

Kleine Mitteilungen.

Elektrotechnische Bibliothek. Eine Darstellung des ganzen Gebietes der angewendeten Elektrizität nach dem Standpunkte der Gegenwart. Unter diesem Titel giebt die Verlags-handlung von A. HARTLEBEN in Wien, Pest, Leipzig eine Sammlung von Handbüchern heraus, welche mit spezieller Rücksicht auf die Bedürfnisse der Praxis verfaßt sind und sich über alle Gebiete der Elektrizität verbreiten. Jeder Band wird ein abgeschlossenes Ganzes bilden, jedoch wird der geistige Zusammenhang der einzelnen Bände aufrecht erhalten werden, sodaß dieselben in ihrer Vereinigung als ein Kompendium der angewendeten Elektrizitätslehre benutzt werden können. Die Zahl der Bände soll 16 betragen, und zwar wird der Inhalt derselben sich folgendermaßen verteilen:

1. Band. Die magnetelektrischen und dynamoelektrischen Maschinen und die sogen. Sekundärbatterien, mit besonderer Rücksicht auf ihre Konstruktion von GUSTAV GLASER-DE CEW.
2. Band. Die elektrische Kraftübertragung von EDUARD JAPING.
3. Band. Das elektrische Licht von A. v. URBANITZKY.
4. Band. Die galvanischen Batterien von WILH. PH. HAUCK.
5. Band. Die Telegraphie von J. SACK.
6. Band. Telephon, Mikrophon und Radiophon von THEODOR SCHWARTZE.
7. Band. Elektrolyse, Galvanoplastik und Reinmetallgewinnung von EDUARD JAPING.
8. Band. Die elektrischen Meß- und Präzisionsinstrumente von A. WILKE.
9. Band. Die Grundlehren der Elektrizität von WILH. PH. HAUCK.
10. Band. Elektrisches Formelbuch von ZECH.
11. Band. Die elektrischen Beleuchtungsanlagen von A. v. URBANITZKY.
12. Band. Die elektrischen Einrichtungen der Eisenbahnen und das Signalwesen von L. KOHLFÜRST.
13. Band. Elektrische Uhren und Feuerwehr-Telegraphie von A. TOBLER.
14. Band. Haus- und Hotel-Telegraphie von O. CANTER.
15. Band. Die Anwendung der Elektrizität für militärische Zwecke von FR. WAECHTER.
16. Band. Die elektrischen Leitungen und ihre Anlage für alle Zwecke der Praxis von J. ZACHARIAS.

Von dem ersten Bande (die magnetelektrischen und dynamoelektrischen Maschinen) liegt bereits die dritte Auflage vor. Der Verf. hat es sich zur Aufgabe gemacht, die elektrischen Maschinen, namentlich vom Gesichtspunkte ihrer Leistungsfähigkeit zu vergleichen, d. h. weniger den in die Augen fallenden Effekt derselben als maßgebend hinzustellen, als vielmehr sie nach dem Preise zu beurteilen, zu dem sie den elektrischen Strom liefern, d. h. gerade dasjenige Moment in den Vordergrund zu stellen, was für die Bedeutung der elektrischen Maschinen in ihrer praktischen Anwendung in erster Linie maßgebend ist.

In einer historischen Einleitung zeigt der Vf., auf welche Weise sich die Ideen entwickelten, die zur Konstruktion der heutigen Elektromotoren führten; dann werden in den folgenden Abschnitten die wichtigsten Wechselstrom- und Gleichstrommaschinen beschrieben und die Vorzüge und Schattenseiten dieser beiden Gattungen gegeneinander abgewogen. Die Darstellung beschränkt sich auf das wesentlichste, ist aber außerordentlich klar und anziehend und durch vorzügliche Abbildungen erläutert.

Wir werden dem Fortgange dieses sehr zeitgemäßen Werkes mit Aufmerksamkeit folgen.

Über die Einwirkung von Kupferoxydhydrat auf einige Zuckerarten, von J. HABERMANN und M. HÖNTG. 1. Einwirkung von Rohrzucker, Invertzucker, Traubenzucker und Fruchtzucker. Nach den durch die bisher von den Vffn. mitgeteilten Beobachtungen kann es den Anschein gewinnen, daß alle vier der obengenannten Zuckerarten sich gegen Kupferoxydhydrat sowohl in neutraler, als auch in alkalischer Lösung vollständig gleich verhalten, was indessen durchaus nicht der Fall ist. Sind auch die Produkte der Oxydation dieselben, und konnten auch nicht quantitative Verschiedenheiten mit Bestimmtheit nachgewiesen werden, so verhalten sich doch die Zuckerarten in Beziehung auf die für die Oxydation erforderliche Zeit auffallend verschieden, wie sich aus der folgenden Zusammenstellung der Resultate ergibt.

A. *Rohrzucker.* Verwendet wurde käuflicher weißer Kandiszucker. Eine merkbare Reduktion von Kupferoxydhydrat trat erst nach mehrstündigem Kochen unter gleichzeitig beginnender Entwicklung von Kohlensäure ein. Die Reduktion, anfangs ziemlich träge verlaufend, vollzog sich beim Zusatze einer zweiten und dritten Portion von Kupferoxydhydrat viel rascher. Die Kohlensäureentwicklung wurde lebhafter, um im weiteren Verlaufe sich wieder wesentlich zu verlangsamen. Ohne Frage wurde in dem ersten Teile des Prozesses der Rohrzucker zunächst invertiert, und auch die späteren Stadien des Prozesses werden durch die folgenden Mitteilungen leicht ver-

ständig werden. Die Konzentration der Zuckerlösung scheint auf den ganzen Vorgang keinen besonderen Einfluß zu üben.

B. Invertzucker. Weißer Kandiszucker wurde in Wasser gelöst und durch Kochen mit etwa 2 p. c. Schwefelsäure invertiert, in einigen Fällen die Schwefelsäure entfernt und sodann Kupferoxydhydrat hinzugefügt, während in anderen Fällen der Zusatz des letzteren ohne vorherige Ausfällung der Schwefelsäure erfolgte. Die Reduktion des Kupferoxydhydrates begann schon kurze Zeit nach eintretendem Sieden der Flüssigkeit, im übrigen verlief der Oxydationsprozeß wie früher beschrieben. In alkalischer Lösung fing die Reduktion mit dem Sieden der Flüssigkeit an und vollzog sich rascher als in neutraler.

C. Traubenzucker. Der in Verwendung gezogene Traubenzucker war ein nach dem Verfahren von SCHWARZ-NEUBAUER gewonnenes reines Präparat. In neutraler Lösung stellte sich die Reduktion ziemlich langsam ein, und ebenso gestaltete sich auch ihr Verlauf. Mit beginnender Reduktion trat auch hier sogleich Entwicklung von Kohlensäure auf. In der mit Ätzbaryt und Kaliumhydroxyd versetzten Lösung hingegen begann die Reduktion sofort beim Eintragen des Kupferoxydhydrates in die warme Lösung und verlief wesentlich rascher.

D. Fruchtzucker. Derselbe war nach der bekannten Methode aus Inulin bereitet worden; die Reduktion des in neutraler Lösung eingetragenen Kupferoxydhydrates trat im Gegensatz zu Dextrose so schnell ein, daß eine weitere Steigerung kaum mehr in der alkalischen Lösung wahrgenommen werden konnte. Ja in alkalischer Lösung erfolgt dieselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch, und dem entsprechend verlief auch der ganze Prozeß. (Ztschr. des Ver. f. Rüb.-Zuck.-Ind. 20. 321—33.)

Herstellung wetterbeständiger Wandgemälde, von A. KEIM. (D. P.). Der aus gelöschtem Kalk, Sand und Wasser hergestellte Grund wird nach dem Trocknen mit Kaliwasserglas getränkt. Der eigentliche Malgrund wird mit einem Gemische aus 4 Tln. Quarzsand, 3,5 Tln. Marmorsand, 0,5 Tln. Infusorienerde, 1 Tl. Ätzkalk und der erforderlichen Menge destillierten Wassers hergestellt. Nach dem Austrocknen wird dieser Malgrund mit Kieselfluorwasserstoffsäure getränkt, worauf die mit entsprechenden Zusätzen zur Beförderung der Silicatbildung versehenen Farben, welche vorher zur Verhütung des Nachdunkelns mit Alkalien behandelt wurden, aufgetragen werden. Das fertige Bild wird mit einer heißen Lösung von Kaliwasserglas bespritzt, getrocknet, mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat behandelt und schließlich abgewaschen.

Nach einem Gutachten der königl. bayrischen Akademie der bildenden Künste in München zeichnen sich die so hergestellten Wandgemälde durch große Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse aus. Auch vom künstlerischen Standpunkte aus wird das Verfahren als vorzüglich bezeichnet. (Pol. J. 248. 92.)

Inhalt: Abraham, K., Bürette für Flüssigk. 365. — Bühmer, C., Bestimm. des Stickoxydgases, resp. der Salpeters. 357. — Craig, G., Bestimm. des Schwefels in Eisen u. Stahl 355 und 356. — Elektrotechnische Bibliothek 367. — Gawalowski, A., Scheidetrichter und Fettbestimmungsapparat 364. — Geppert, J., Verbesserung der gasanalyt. Methoden 360. — Habermann, J., und M. Hönig, Einwirk. von Kupferoxydhydrat auf einige Zuckerarten 367. — Hofmann, A. W., Vorlesungsversuche 361. — Jüptner, H., Bunte'sche Gasbürette 358. — Keim, A., Herstell. wetterbeständ. Wandgemälde 368. — Knublauch, O., App. zur Best. des Ammoniak 355. — Michaelis, H., Quecksilberzelle als Ersatz für Gummischlauchverbindung 366. — Mixer, W. G., Sauer's Methode zur Bestimm. des Schwefels 356. — Morrel, T. T., Gasgebläselampe 364. — Müseler, Sicherheitslampe 356. — Rocholl, H., Bestimm. des Schwefels in Eisen und Stahl 356. — Siemens, Fr., Gaszerzeugung 358. — Sohnke, J., App. zur volumetrischen Bestimmung von Luft in Kohlensäure 354. — Tichborne, C. R., Apparat zur Bestimmung des Ammoniak im Trinkwasser 366. — Vogel, H., Beschleunigung des Abdampfens von Flüssigkeiten 367. — Wiedemann, E., Pyknometer 358. — Winkler, Cl., Absorptionsapparat für die Elementaranalyse 366. —

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Erscheint wöchentlich, das
Jahrgang mit 6-8 Tafeln,
Sach- und Namen-Register,
notet system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs
ist 30 Mark. Durch alle
Buchhandlungen und Post-
anstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

JUL 6 1883

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

'Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

F. Isambert, Dissociation des Bromphosphoniums. In seinen früheren Mitteilungen (81. 436; 82. 324) hat Vf. gezeigt, wie sich die Dämpfe des Ammoniumdisulphhydrates bei Gegenwart eines Überschusses einer seiner Komponenten verhalten. Er hat ferner gezeigt, daß man diese Dämpfe als ein einfaches Gemenge von Ammoniak und Schwefelwasserstoff betrachten müsse; auch hat er das Gesetz der Dissociation dieser Verbindung entwickelt. Dieselben Methoden, welche er bei jenen Untersuchungen angewendet hatte, sind nun auch zur Untersuchung des Dampfes des Bromphosphoniums benutzt worden, ein Körper, welcher dieselbe Konstitution besitzt, wie das Ammoniumdisulphhydrat und welcher schon zwischen 10 und 20° eine hinreichende Spannung zeigt, um bei gewöhnlicher Temperatur die Versuche ausführen zu können. Die Verbindung wurde in verschiedenen Barometerröhren direkt dargestellt und dann einige davon mit überschüssigem Bromwasserstoff oder Phosphorwasserstoff gemischt. Der Bromwasserstoff war durch Einwirkung von Brom auf Naphtalin und der Phosphorwasserstoff durch Zersetzung von Jodphosphonium mittels Kalilauge dargestellt. Die Röhren, welche überschüssige Gase enthielten, waren in Teile von gleichem Inhalte geteilt; ein einfaches Ablesen ergab also das durch die Gase in diesen Röhren eingenommene Volum. Die im Überschusse zugeführten Gase waren bei bekannter Temperatur und bekanntem Drucke gemessen, so daß eine Reduktion leicht auszuführen war. Bei allen diesen Versuchen blieb ein Teil des Bromphosphoniums in festem Zustande auf den Wänden der Röhren zurück; der Dampf erlangte nach längerer oder kürzerer Zeit in jedem Rohre das Maximum seiner Spannung. Die Versuche mußten um so genauer ausfallen, je längere Zeit die Temperatur konstant blieb. In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt, welche erhalten wurden. Für die Röhren mit überschüssigem Gase wurde der Gesamtdruck P durch die Formel berechnet, welche Vf. für das Ammoniumdisulphhydrat durch den Versuch bestätigt hat, nämlich $P = \sqrt{p^2 + h^2}$, wo p die Maximalspannung des Dampfes im Vakuum und h die Spannung des überschüssigen freien Gases ist, welche man aus dem Volum berechnet.

Temperat.	Maximalspann. gemessen im Vakuum	Spannung d. überschüs- sigen PH ₃	Gesamtspann.	
			beobachtet	berechnet
Grad	mm	mm	mm	mm
7,6	118,6	299,3	321,6	321,9
9,6	142,6	287,6	325,7	321,0
10,0	148,6	286,3	326,4	322,5
12,5	175,0	287,7	333,0	332,9
12,5	176,3	287,8	333,3	337,6
13,6	180,9	284,2	336,9	336,9
14,3	188,2	282,9	337,3	339,7
19,8	266,8	262,8	364,2	374,0

Temperat.	B			C		
	Spann. d.	Gesamtspann.	Gesamtspann.	Spann. d.	Gesamtspann.	Gesamtspann.
	überschüss.	beobachtet	berechnet	überschüss.	beobachtet	berechnet
	PH ₃			PH ₃		
Grad	mm	mm	mm	mm	mm	mm
8,0	186,3	228,2	227,4	230,6	262,9	261,7
9,6	190,2	231,2	229,8	228,0	265,2	268,9
10,0	178,4	232,0	232,0	227,1	265,6	271,3
12,5	177,5	248,0	249,3	219,2	282,3	281,3
13,6	173,7	247,3	250,7	220,2	286,1	285,1
14,3	172,1	249,9	255,0	218,4	285,0	288,3
20,4	147,1	297,5	311,7	190,9	331,3	334,6

Die beobachteten und berechneten Resultate stimmen genügend überein; die einzigen Fälle, wo größere Abweichungen vorkommen, sind die bei höherer Temperatur, welche nicht lange genug hinreichend konstant erhalten werden konnten, so daß der Gesamtdruck etwas unter dem berechneten bleibt. Da die Röhren nebeneinander aufgestellt und die Messungen gleichzeitig gemacht waren, so könnte man annehmen, daß in den Röhren mit überschüssigem Bromwasserstoff das Gleichgewicht sich rascher hergestellt hat, denn für die Röhre C ist die Abweichung bei 20,4° beträchtlich geringer, als für B.

Andererseits haben die Versuche von BERTHELOT und OGIER gezeigt, daß die Verbindungswärme des Phosphorwasserstoffs mit Jodwasserstoff und Bromwasserstoff genau gleich der Verflüchtigungswärme der Verbindung ist. Ferner kann man nach der Art, wie sich das Chlorhydrat des Phosphorwasserstoffs, welches nur bei starkem Druck existiert, bildet, und nach der wohlbekannten Analogie der Bromwasserstoff- und Chlorwasserstoffsäure nicht wohl annehmen, daß diese Verflüchtigung nicht ein Dissociationsphänomen sei. Die Resultate der Versuche zeigen, daß das Dissociationsgesetz, welches für das Ammoniumdisulphhydrat gilt, auch für das Bromphosphonium Anwendung findet, dessen Dampf aus gleichen Volumen der beiden Gase besteht. Demnach erleidet das Bromphosphonium ebenso wie das Ammoniumdisulphhydrat eine Dissociation unter Bildung von Phosphorwasserstoff und Bromwasserstoff, bis die Spannung der beiden Gase eine gewisse Grenze erreicht, welche bei einer bestimmten Temperatur konstant ist und anfangs langsam, später rascher wächst. Es ist dies dasselbe Gesetz, welches für die Dissociation eines festen Körpers, z. B. für das Calciumcarbonat (DEBRAY) oder für die Ammoniumchloride (ISAMBERT) gilt. Die einzige Differenz besteht darin, daß das eine der Gase hier, teilweise wenigstens, durch das andere Gas ersetzt werden kann; dann aber wird die Gesamtspannung, welche im ersten Falle p ist, $P = \sqrt{p^2 + h^2}$, wenn h die Spannung des im Überschuss eingeführten freien Gases ist. Die Spannungen jedes einzelnen Gases sind dann:

$$\frac{1}{2}(h + \sqrt{p^2 + h^2}) \text{ und } \frac{1}{2}(-h + \sqrt{p^2 + h^2})$$

$$\text{oder } \frac{P + h}{2} \text{ und } \frac{P - h}{2}.$$

(C. r. 96. 643—646. [5.*] März.)

Isambert, Über die Dampfspannung des Äthylaminsulphhydrates und des Diäthylaminsulphhydrates. Nachdem der Vf. im vorigen Jahre (82. 324) gezeigt hatte, daß die Dampfspannung des Cyanammoniumdampfes bei Gegenwart von überschüssiger flüssiger Cyanwasserstoffsäure dieselbe ist, wie bei der Cyanwasserstoffsäure, trotz der Gegenwart von freiem oder ungebundenem Ammoniak, hat er weitere Versuche darüber angestellt, ob dieses Gesetz allgemeine Gültigkeit hat. Zu diesem Zwecke wurden die Sulphhydrate gewählt, welche durch Vereinigung von Schwefelwasserstoff mit einer flüssigen Base bei gewöhnlicher Temperatur entstehen.

Diäthylaminsulphhydrat. Dasselbe wurde durch direkte Verbindung der Säure und der Base in Barometerröhren dargestellt; die Verbindung geschieht augenblicklich, selbst bei Gegenwart eines Überschusses von Diäthylamin; das Sulphhydrat bildet weiße Krystalle. Die Maximalspannung des Dampfes dieser Verbindung beträgt 150 mm bei 10° und nimmt in gewöhnlicher Weise mit der Temperatur zu. Unter denselben Bedingungen besitzt das Diäthylamin nur eine Spannung von 120 mm, und das feste Sulphhydrat bei Gegenwart von überschüssigem Diäthylamin die gleiche Spannung von 120 mm. Diese Gleichheit besteht bei allen Temperaturen zwischen 6 und 22° fort, welches auch die relative Menge von festem Sulphhydrat und flüssiger Base sein möge.

Äthylaminsulphhydrat. Die Versuche wurden in derselben Weise ausgeführt, doch

sind die Resultate hier abweichend. Die ersten Gasblasen von Schwefelwasserstoff, welche in Berührung mit dem Äthylamin kommen, werden sofort absorbiert, ohne festes Sulfhydrat zu bilden, und ohne daß die beträchtliche Spannung des Äthylamins sich ändert. Je größer die Menge des Schwefelwasserstoffes wird, desto zäher wird die Flüssigkeit infolge der Auflösung von Sulfhydrat; wenn man die Operation in dem Moment, wo ein fester Niederschlag sich bildet, beendigt, so krystallisieren lange Nadeln beim Abkühlen innerhalb der Lösung. Zugleich nimmt die Spannung in der Röhre ab, während die Menge des absorbierten Schwefelwasserstoffes zunimmt; ist letzterer endlich im Überschuss, so ist die ganze Masse krystallisiert und giebt durch Verflüchtigung in der Röhre Krystalle, welche ganz denen des Ammoniumdisulfhydrates gleichen; die Dampfspannung aber beträgt nur 48 mm bei 13°. Hieraus folgt, daß die Elastizität des Dampfes, welche anfänglich 655 mm beträgt, rasch und ohne Unterbrechung bis zu jener Grenze abnimmt. Dies ist eine ähnliche Erscheinung, wie man sie beim Wasserdampf beobachtet, wenn man demselben steigende Mengen Schwefelsäure oder Chlorcalcium zusetzt.

Ein Überschuss von Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von festem weissen Sulfhydrat wirkt nahezu nach demselben Gesetz, welches der Vf. für das Ammoniumdisulfhydrat und das Bromhydrat des Phosphorwasserstoffs nachgewiesen hat.

Diese Versuche ergeben demnach, daß die Gesamtspannung eines Gemenges aus einer festen Verbindung und eines flüssigen Bestandtheiles gleich der Spannung der letzteren sein kann, wie beim Cyanammonium und Diäthylaminsulfhydrat; daß sie aber auch in anderen Fällen weit unter diese Spannung sinken kann. Der erste Fall scheint für diejenigen Verbindungen zu gelten, welche in dem betreffenden Bestandteil wenig löslich sind; der zweite für diejenigen Verbindungen, welche darin leicht löslich sind. Letzterer stellt sich zu dem Falle der Dampfspannung gemischter Flüssigkeiten in Parallele. (C. r. 96. 708—710. [12.*] März.)

Berthelot, Über einige Beziehungen zwischen den Verbrennungstemperaturen, den spezifischen Wärmen, der Dissociation und dem Druck explosiver Gemenge. Früher berechnete man die Verbrennungstemperatur eines Gasgemenges aus der entwickelten Wärme, indem man dabei die Verbrennungsprodukte und die spezifischen Wärmen als konstant annahm und die letzteren denjenigen gleichsetzte, welche die Produkte bei gewöhnlicher Temperatur besitzen. Seitdem man aber auf die Dissociationserscheinungen aufmerksam geworden ist, hat man erkannt, daß die so berechneten Temperaturen viel zu hoch sein müssen. **BUNSEN** berechnete 1867 diese, sowie die Dissociation selbst, indem er den während der Explosion in geschlossenen Gefäßen entwickelten Druck bestimmte. Allein diese Schlüsse beruhen immer noch auf der Annahme der Unveränderlichkeit der spezifischen Wärmen. Der Vf. hat 1877 gezeigt, daß diese Annahme nicht zulässig ist; zugleich hat er nachgewiesen, daß man sie, sowie die spezifischen Wärmen selbst, aus dem Problem eliminieren könne, unter Annahme gewisser, leicht zu entwickelnder Formeln. In der That läßt sich die Verbrennungstemperatur und die Dissociation in dem Falle, wo sich die Gase ohne Volumveränderung miteinander verbinden, berechnen, sobald man nur die gesamte Verbrennungswärme und den dabei entwickelten Druck kennt. Man hat dann zwischen Grenzen zu bestimmen, zwischen denen die Verbrennungstemperatur notwendig enthalten sein muß.

Ist ein umkehrbares System, d. h. ein solches, dessen Dissociation die ursprünglichen Verbindungen zu reproduzieren strebt, gegeben, so hat man nach dem **MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen** Gesetz:

$$t = 273 \left(\frac{P}{H_0} \frac{1}{1-k+kg} - 1 \right) \dots \dots \dots (1)$$

wo t die Verbrennungstemperatur, P der entwickelte Druck, H der ursprüngliche Druck, g das Verhältnis zwischen dem Volum der vollständig verbundenen Körper und dem der dissociierten Körper, k der wirklich verbundene Teil ist. Bei dieser Formel geht man von der Anfangstemperatur 0° aus; ist dieselbe höher als 0°, z. B. τ , so muß man statt

P den Wert $P \left(1 + \frac{\tau}{273} \right)$ setzen.

Wenn keine Dissociation eintritt, so reduziert sich die obige Formel auf:

$$t = 273 \left(\frac{P}{H_0} \frac{1}{g} - 1 \right) \dots \dots \dots (2)$$

Dies ist eine der gesuchten Grenzen. Die andere erhält man, wenn man $k = 0$ setzt:

$$t_1 = 273 \left(\frac{P}{H_0} - 1 \right) \dots \dots \dots (3)$$

Der Vf. hat auf diese Weise die Existenz von Temperaturen von nahezu 3000° festgestellt. Wenn das Volum bei der Verbindung nicht geändert wird, so fallen die beiden Grenzen zusammen, und die Verbrennungstemperatur ist bestimmt.

Aus den obigen Formeln lassen sich für die spezifischen Wärmen und die Dissociation einige wichtige Begriffe ableiten. Ist die Verbrennungstemperatur, sowie die Verbindungswärme Q bekannt, so stellt der Quotient derselben:

$$\gamma = \frac{Q}{t} \dots \dots \dots (4)$$

die mittlere Wärmemenge des Systems für jeden Grad zwischen der Verbrennungstemperatur t und 0° dar. Diesen Wert nennt der Vf. die *scheinbare mittlere spezifische Wärme des Systems*. Findet keine Dissociation statt, so ist er die mittlere spezifische Wärme der Verbindung (unter einem Druck zwischen P und H). Vergleicht man den Wert mit der spezifischen Wärme desselben Körpers bei gewöhnlicher Temperatur, so erkennt man, ob die spezifische Wärme variabel ist, und in welcher Weise sie sich ändert. Tritt Dissociation ein, so ist die scheinbare spezifische Wärme eine komplexe Größe, welche zugleich von der spezifischen Wärme der Verbindung, den spezifischen Wärmen der Komponenten und derjenigen Wärme abhängt, welche sich durch die vollständige Verbindung während der Abkühlung entwickelt. Die Kenntnis dieser komplexen Funktion für eine Reihe von Temperaturen ist für viele Erscheinungen sehr wichtig, denn es wird dadurch die zur Erhöhung der Temperatur der Verbindung nötige Arbeit gemessen. Wenn man übrigens auf irgend einem anderen Wege die spezifischen Wärmen der Verbindung und der Komponenten messen kann, so leitet sich daraus die Dissociation ab.

In jedem Falle kann man eine höchste Grenze der letzteren erhalten, denn die spezifische Wärme zusammengesetzter Gase nimmt im allgemeinen mit der Temperatur zu. Multipliziert man den Wert, welchen sie bei gewöhnlicher Temperatur besitzt, mit t , sei diese bestimmt, oder sei sie gleich der niedrigsten der obigen beiden Grenzen, t_1 , genommen, so erhält man die niedrigste Wärmemenge, welche bei der Bildung desjenigen Teiles der Verbindung frei wird, der dem beobachteten Druck entspricht: das Verhältnis zwischen dieser Wärmemenge und der gesamten Verbrennungswärme giebt demnach eine **Maximalgrenze der Dissociation**.

Hat man nun zwei Elementargase, welche sich zu gleichen Volumen ohne Kondensation vereinigen, so müssen nach bekannten Gesetzen die spezifischen Wärmen der Elemente unter einem gegebenen Volum gleich sein. Dasselbe gilt für die ihrer Verbindung. Hiernach genügt es, die Verbindungswärme Q durch die spezifische Wärme der Verbindung zu dividieren, um die Temperatur T zu erhalten, welche erzeugt werden müßte, wenn vollständige Verbindung eintrete. Das Verhältnis der effektiven Temperatur t und der

Temperatur T , $\frac{t}{T} = k$, würde dann genau dasjenige des wirklich verbundenen Anteils zum Gesamtvolumen sein, und hierdurch wäre die Dissociation bestimmt.

Für Chlorwasserstoff z. B. hat man: $P = 7$ Atm. bei 15°; nach MALLARD und LE CHATELIER (Journ. de Phys. [2.] 1. 182) würde $t = 1570^\circ$ sein. Ist ferner 4,8 der als konstant und identisch angenommene Wert der spezifischen Wärmen bei konstantem Volum (HCl, H_2, Cl_2) und die Verbindungswärme gleich 22 000 cal, so würde die vollständige Verbindung einer Temperatur von 4600° entsprechen, und hiernach betrüge der wirklich verbundene Anteil $\frac{1750}{4600} = 0,38$.

Nimmt man dagegen vollständige Verbindung an, so wird die mittlere spezifische Wärme zwischen 0 und 1750° bei konstantem Volum 12,6 cal, d. h. $2\frac{1}{2}$ mal so groß. Dies wäre die scheinbare spezifische Wärme, wie sie oben definiert worden ist.

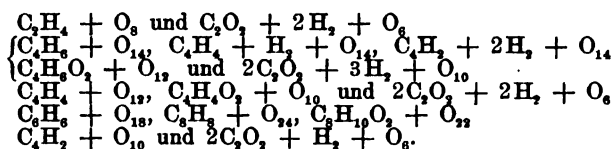
Ein Vorbehalt ist aber hierbei noch zu machen. Derartige Rechnungen waren vollkommen zulässig bis zu der Zeit, als V. MEYER gezeigt hat, daß die Dichte des Chlors variabel ist, dieses Gas also den Ausdehnungsgesetzen der übrigen gasförmigen Elemente nicht folgt. Da hiernach auch die spezifische Wärme variiert, so wird der als Typus angenommene Fall eines zusammengesetzten Gases, welches sich ohne Kondensation bildet, für die Temperatur, bei welcher die Verbindung entsteht, durchaus fiktiv, ein Fall, der übrigens in der Wissenschaft nicht selten vorkommt.

Die Berechnungen, welche den Gegenstand dieser Abhandlung bilden, ebenso wie diejenigen, welche sich auf die Molekularvolumen und Atomgewichte der Gase beziehen, können für Gase, welche dem Gesetze der Ausdehnung und Zusammendrückung nicht genau folgen, keine Anwendung finden. In allen, auf die Elemente bezüglichen Fällen findet im Momente der Verbrennung Volumänderung statt, wenn man die sich verbindenden Gase und die daraus entstehenden Verbindungen auf dieselbe Temperatur bezieht. In dieser Hinsicht muß man zwei Arten von Systemen unterscheiden: die umkehrbaren und die nicht umkehrbaren.

Die umkehrbaren Systeme sind solche, bei denen die entstandenen Verbindungen durch Dissociation wieder in die Komponenten zerfallen können; hierher gehören die Kohlensäure, insofern sie sich aus Kohlenoxyd und Sauerstoff, und der Wasserdampf, insofern er sich aus Wasserstoff und Sauerstoff bildet. Das ursprüngliche System kann entweder nur ein brennbares Gas oder beide enthalten. Sie können ferner mit unwirksamen Gasen, d. h. mit solchen, die an der Verbrennung keinen Anteil nehmen, gemischt sein, z. B. Stickstoff, oder besser noch, mit einem Überschuße einer der Komponenten, Sauerstoff oder Wasserstoff: hierdurch wird die Verbrennungstemperatur mehr und mehr erniedrigt.

Mißt man den durch die Verbrennung jedes dieser Systeme entwickelten Druck, so erhält man eine Reihe von Werten für die Temperaturen t_1 und t_2 , und hieraus leitet sich eine entsprechende Reihe von Werten für die scheinbaren spezifischen Wärmen und für die Dissociation ab. Der Vf. wird hierauf später bei einer Diskussion der früheren Beobachtungen von BUNSEN und der von MALLARD und LE CHATELIER eingehen.

An diesem Orte beschränkt er sich hauptsächlich auf eine andere Reihe von Daten, welche durch das Studium *isomerer Gemenge* erhalten wurden, d. h. solcher, welche zwar aus denselben Elementen bestehen, bei denen diese aber in dem ursprünglichen Gemenge zu verschiedenen Verbindungen vereinigt sind, die gleichwohl bei der Verbrennung ein identisches Gemenge geben. Diese Systeme unterscheiden sich von den vorhergehenden, weil mehrere unter ihnen durch Dissociation nicht umkehrbar sind, z. B. solche aus Kohlenstoff und Sauerstoff, verglichen mit den entsprechenden Systemen aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff:



Alle diese Systeme sind vollkommen verbrennlich, jedoch unter Entwicklung sehr verschiedener Wärmemengen und mit sehr ungleichen Kondensationen. Bei der Berechnung der Grenztemperaturen genügt es, der Dissociation der Verbrennungsprodukte, Wasser und Kohlensäure, im Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd Rechnung zu tragen.

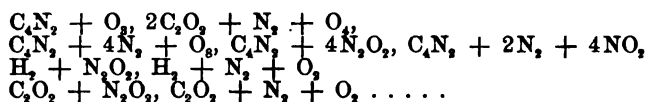
Sei g_1 die Kondensation, welche diesen letzteren Verbindungen entspricht (ein Wert, der für die einfachen Gemenge von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sauerstoff gleich zwei Drittel ist), so sind die beiden Grenztemperaturen:

$$t_1 = 273 \left[\frac{P \left(1 + \frac{\tau}{273} \right)}{H} \frac{1}{g} - 1 \right]$$

$$t_2 = 273 \left[\frac{\left(1 + \frac{\tau}{273} \right)}{H} \frac{g_1}{g} - 1 \right]$$

Um eine bessere Vorstellung von solchen Versuchen zu geben, erwähnt Vf. beispielsweise, daß die beiden isomeren Gemenge $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ (Methyläther) + O_{12} und $2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2 + \text{O}_{10}$, nahezu die gleiche Wärmemenge entwickeln, während das zweite fast das doppelte Volum des ersteren einnimmt. Es ist also gerade so, als arbeite man mit dem einen Systeme unter zwei sehr verschiedenen Anfangsdrucken. Diese Bedingung ist sehr schwer in direkter Weise zu realisieren; der Vf. beabsichtigt aber, dies durch Anwendung einiger Kunstgriffe zu erreichen. Bis jetzt hat er mit VIEILLE einige isomere Gemenge

untersucht, welche vollständig verbrennlich sind; desgleichen solche isomere Gemenge, bei deren Verbrennung freier Stickstoff auftritt.



Eine Mitteilung der dabei erhaltenen Resultate und eine Diskussion derselben wird demnächst folgen. (C. r. 97. 1186—91. [23.*] April.)

Vieille, Über die *spezifischen Wärmen einiger Gase bei hohen Temperaturen*. Unter Benutzung eines früher beschriebenen Apparates zur Messung des bei Explosionen entwickelten Druckes ist es dem Vf. möglich geworden, folgendes festzustellen:

1. Die Verifikation und Ausdehnung des von MALLARD und LE CHATELIER aufgestellten Gesetzes der Identität der spezifischen Molekularwärmen von H, N, O und CO bei konstantem Volum bis auf 2700°. 2. Die Messung von Drucken, welche für gewisse Reaktionen zu weit höheren Temperaturen führen, als man bis jetzt für realisierbar hielt.

I. *Verifikation der Identität der spezifischen Wärmen der Gase H, O, N und CO*. Hierzu gelangte man, indem man zu einem explosiven Gemenge aus H + O oder C₂N + 2O gleiche Volume unwirksamer Gase mischte und die Identität der Maximaldrucke verifizierte. Die Vergleichung stützte sich auf die rohen Versuchsergebnisse ohne Korrektur für die Abkühlung, da die Dauer der Reaktion für Gemenge mit gleichem Gehalte an unwirksamen Gasen nahezu identisch war. Wenn man sich von jeder Hypothese über den Wert der Ausdehnungskoeffizienten und über den Grad der Dissociation fernhält, so kann man die Resultate folgendermaßen ausdrücken:

Bis zu sehr hohen Temperaturen (über Platinschmelzhitze) ist die Relation zwischen den Druckzunahmen und den absorbierten Wärmemengen bei konstantem Volum für H, N, O und CO identisch. Diese Relation schließt nur dann die Identität des Gesetzes der Variation der spezifischen Wärmen dieser Gase ein, wenn man die Hypothese von der Konstanz der Ausdehnungskoeffizienten der Gase und Dämpfe bis zu den höchsten Temperaturen einführt. Diese Hypothese steht übrigens im Einklange mit den Resultaten der neuesten Versuche. Sie folgt unmittelbar aus der von CLAUDIUS zur Darstellung der charakteristischen Gleichung der Gase und Dämpfe vorgeschlagenen Formel. Diese Formel ist durch CLAUDIUS für die Kohlensäure und von SARRAU für H, O, N, C₂H₄, C₂H₂ verifiziert worden.

BERTHELOT (Ann. Chim. Phys. [5.] 12. 308) hat gezeigt, daß die Hypothese von der Konstanz der Ausdehnungskoeffizienten bei konstantem Volum genügt, um die Explosionstemperatur für alle Fälle, in denen keine Dissociation stattfindet, zu berechnen; das gleiche ist der Fall, wenn die Produkte des Endzustandes sich ohne Volumänderung dissociieren. Dieser Fall gilt für cyanhaltige Gemenge, die zu Kohlenoxyd verbrennen, aber für Gemenge, welche H und O enthalten, können die berechneten Temperaturen etwas höher sein, mindestens für die an Knallgas reichsten Gemenge.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Versuche zusammengestellt und für den Anfangszustand die Temperatur von 15°, bei normalem Drucke von 760 mm angenommen; die Gase sind als feucht angenommen.

Gemenge H + O + unwirksames Gas.

Natur der Gemenge	Zahl der Versuche	Absoluter Druck 1 kg für 1 qcm	Mittlere Abweichung	Temperatur
H + O + N	2	6,73	0,08	1834
H + O + 3H	1	6,91	—	1888
H + O + 6O	1	6,65	—	1809
H + O + 2N	2	7,71	0,13	2233
H + O + 2H	2	7,87	0,11	2283
H + O + N	4	8,53	0,25	2691
H + O + H	4	8,64	0,15	2733
H + O + O	2	8,52	0,04	2690
H + O + $\frac{1}{2}$ N	3	8,87	0,10	3173
H + O + $\frac{1}{4}$ H	2	9,10	0,05	3265

Gemenge $C_2N + 2O +$ unwirksames Gas.

Natur der Gemenge	Zahl der Versuche	Absoluter Druck 1 kg für 1 qcm	Mittlere Abweichung	Temperaturen
$C_2N + O_2 + N$	2	13,77	0,08	2791
$C_2N + O_2 + 2CC$	2	14,00	0,13	2843
$C_2N + O_2 + \frac{3}{4}N$	1	18,56	—	3507
$C_2N + O_2 + \frac{3}{4}CO$	1	18,75	—	3547

Hiernach glaubt der Vf., daß bis 2700° die Identität der Molekularwärmen der Gase H, O, N und CO bei konstantem Volum angenommen werden muß. Oberhalb dieser Grenze wird, wie man leicht aus den Versuchen sieht, die Verifikation illusorisch.

2. Inbezug auf die erreichten Temperaturen führt Vf. noch einige Beispiele an, welche zeigen, wie hoch diese Temperaturen sein können, die sich aus den beobachteten Drucken berechnen.

Natur des Gemenges	Absoluter Druck 1 kg für 1 qcm	Temperatur	Inhalt des Explosionsgefäßes
$C_2N + 2O$	23,06	3927	300 ccm
$C_2N + 4O$	20,25	5320	1500 „

Die für den zweiten Versuch berechnete Temperatur ist jedenfalls zu hoch, infolge von Dissociationen, aber die erste kann als genau angesehen werden, obgleich sie 1000° höher liegt, als diejenige Temperatur, welche man bis jetzt für erreichbar hielt. (C. r. 96. 1218—21. [23.*] April.)

Mallard und Le Chatelier, *Untersuchungen über die Entzündung explosiver Gasgemenge* (s. S. 261). In dieser Fortsetzung besprechen die Vff. die Geschwindigkeit der Fortpflanzung der Flamme, die dabei auftretenden Vibrationen, den Einfluß der Temperatur und der Bewegung. (Bull. Par. 39. 369—77. 20. April. Paris, Soc. Chim.)

E. Filhol und Senderens, *Thermochemische Untersuchung über die Einwirkung des Schwefels auf die Oxyde*. Wenn Schwefel auf Basen bei mäßiger Temperatur einwirkt, so entsteht ein Sulfid und ein Hyposulfid nach der Gleichung:



Die Wärmemenge, welche dem ersten Systeme entspricht, wenn man von dem festen Zustande ausgeht, ist folgende:

$$3(Na + O) \text{ fest} = 3(67,8 - 17,1) = 152,1 \text{ cal (BEKETOFF)}.$$

Die Wärmemenge, entsprechend der Bildung des zweiten Systemes, für den Fall, daß sich ein Tetrasulfid bildet, ist die folgende:

$$\begin{array}{rcl} 2(Na + S) \text{ fest} & . & . & . & . & 88,4 \text{ cal} \\ 2(Na + S + S_2) \text{ fest} & . & . & . & . & 10,2 \text{ „} \\ S_2O_3 + Na \text{ fest} & . & . & . & . & 125,5 \text{ „} \\ \hline & & & & \text{Summa} & 224,1 \text{ cal.} \end{array}$$

Nimmt man die Körper in gelöstem Zustande an, so hat man:

Erstes System.

$$3NaO \text{ gelöst} 77,6 \text{ cal} \times 3 = 232,8 \text{ cal.}$$

Zweites System.

$$\begin{array}{rcl} 2(Na + S) \text{ gelöst} & . & . & . & . & 103,2 \text{ cal} \\ 2(NaS + S_2) \text{ gelöst} & . & . & . & . & 5,0 \text{ „} \\ Na + O \text{ gelöst} & . & . & . & . & 33,6 \text{ „} \\ NaO + S_2O_3 \text{ gelöst} & . & . & . & . & 13,5 \text{ „} \\ \hline & & & & \text{Summa} & 232,9 \text{ cal.} \end{array}$$

Während also die Differenz zwischen beiden Systemen, wenn man vom festen Zustande ausgeht, 72 cal beträgt, so ist sie für den flüssigen Zustand fast unmerklich. Man

kann nach dem Gesagten annehmen, daß das Kali und das Natron im festen Zustande auf den Schwefel schon bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, und dies ist in der That der Fall.

Wenn man in einem Porzellanmörser Kali oder Natron mit überschüssigem Schwefel reibt, so erhält man nach wenigen Augenblicken ein Gemenge von Polysulfid und Hyposulfid; dasselbe ist der Fall, wenn man, um jede Temperaturerhöhung durch Reiben zu verhüten, die Körper vorher reibt und dann mischt. Nach dem obigen ist ferner voranzusehen, daß, wenn man mit Lösungen arbeitet, die Wärmeentwicklung immer geringer wird, je mehr man sich von den Bedingungen des festen Zustandes entfernt. Auch dies wird durch den Versuch bestätigt. Eine Lösung, welche 200 g Natron im Liter enthält, wirkt auf den Schwefel nach einigen Stunden ein und in 24 Stunden ist die Reaktion vollendet. Beträgt die Kalimenge nur 40 g im Liter, so zeigt sich erst nach 14 Tagen eine Einwirkung und ist erst nach einem Monate vollständig. Eine Lösung, die 4 g Natron im Liter enthält, wirkt auf den Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach mehreren Stunden nicht ein, wohl aber leicht und rasch bei 100°. Endlich übt eine Lösung, die nur 0,4 g Natron enthält weder in der Kälte noch in der Wärme auf Schwefel ein. (C. r. 96. 839—41. [26.] März.)

E. Filhol und Senderens, Über die Einwirkung von Schwefel auf die alkalischen Phosphate. Wenn man fein verteilten Schwefel mit einer Lösung von Trikalium- oder Trinatriumphosphat mischt, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung des Salzes ein, wohl aber bei 100°. In letzterem Falle entsteht eine beträchtliche Menge Polysulfid und Hyposulfid. Arbeitet man mit etwas konzentrierten Lösungen, so kann die Reaktion in weniger als zwei Stunden vollendet sein, wobei sich Dinatriumphosphat bildet:



Das Ausbleiben der Reaktion in der Kälte erklärt sich leicht, wenn man die Bildungswärmen der beiden Systeme vergleicht, denn während dem ersten Systeme eine Wärmeentwicklung von 1407,3 cal entspricht, kommt dem zweiten nur 1385,5 cal zu. Allein die Einwirkung des Schwefels auf die Phosphate kann unter dem vereinten Einflusse der Wärme und Zeit noch weiter gehen. In diesem Falle wird auch das Dinatrium- und das Dikaliumphosphat zersetzt und es entsteht Sulfid und Hyposulfid. Es schien von Interesse, die Grenze dieser Reaktion aufzusuchen. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung, welche 52,82 g reines Dinatriumphosphat im Liter enthielt, mit Schwefel gemischt und 124 Stunden lang auf einer Temperatur von 100° erhalten. Das Gemenge war in Röhren eingeschlossen, um die Einwirkung der Luft auf die schwefelhaltigen Verbindungen zu vermeiden. Nach Ablauf dieser Zeit analysierte man die Flüssigkeit und bestimmte das Sulfid und das Hyposulfid. Die Menge Natron, welche durch den Schwefel in Phosphat übergeführt war, betrug 16,8 g. Wäre das Dinatriumphosphat vollständig in Sesquidiatrionphosphat umgewandelt, so müßte die Menge 18,4 g betragen.

Die Reaktion scheint somit gegen die Bildung dieses Salzes hinstreben. Bei einem zweiten Versuche wurde das Gemenge von Dinatriumphosphat und Schwefel 336 Stunden lang erhitzt, und diesmal entsprach die Menge Natriumphosphat bis auf 0,0025 g genau derjenigen, welche die Bildung des Sesquidiatrionphosphates verlangt, welches Salz, wie früher gezeigt wurde, gegen Lackmus neutral und gut krystallisierbar ist. Diese Grenze konnte nicht überschritten werden. Die Einwirkung des Schwefels auf die alkalischen Phosphate scheint also dafür zu sprechen, daß die Phosphorsäure eine sesquibasische Säure mit gemischter Funktion ist. (C. r. 96. 1051—52. [9.*] April.)

W. W. J. Nicol, Über die Volumänderung beim Mischen von Salzlösungen. (Journ. Chem. Soc. 43. 135—40. März; C.-Bl. 1883. 164.)

Eilhard Wiedemann, Thermochemische Untersuchungen.

Über die Molekularwärme von Lösungen.

Für die Lösungen von festen Körpern in Wasser und anderen Flüssigkeiten kann man ebenso wie für die Körper selbst eine Molekularwärme berechnen. Kommen nämlich auf ein Molekül Salz mit dem Molekulargewichte M n Moleküle Lösungsmittel mit dem Molekulargewichte m , ist c die spezifische Wärme der Lösung, so kann man:

$$c(M + mn)$$

als die Molekularwärme der Lösung auffassen und etwa wenn γ die spezifische Wärme des Lösungsmittels ist, $mn\gamma$ als die Molekularwärme desselben in der vorliegenden Lösung bezeichnen.

Die spezifische Wärme wässriger Lösungen ist kleiner als eins und wir können setzen:

$$c = 1 - \chi,$$

wo $\chi < 1$ ist. Ferner ist hier $m = 18$ und die Molekularwärme der Lösung wird:

$$(1 - \chi)(M + 18n).$$

Man hat vielfach untersucht, ob die Molekularwärme der Lösung $(1 - \chi)(M + 18n)$ größer oder kleiner als diejenige des darin enthaltenen Wassers $18n$ ist, also ob in der Gleichung:

$$(1 - \chi)(M + 18n) = 18n + \alpha,$$

der Wert:

$$(1) \quad \alpha = M - \chi(M - 18n),$$

d. h. der Unterschied der beiden Molekularwärmen größer, gleich oder kleiner als Null wird. In der folgenden Tabelle (J. THOMSEN, POGG. ANN. 142. 337. 1871) sind für einige Salze, Natriumchlorid, Ammoniumsulfat, Natriumsulfat und Natriumnitrat die Werte der hier in betracht kommenden Größen zusammengestellt.

n	c	$M + n18$	$c(M + n18)$	α	χ	$\chi(M + n18)$
Natriumchlorid, $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.						
10	0,791	58,5 + 180	188,5	+ 8,5	0,209	49,84
20	0,863	58,5 + 360	361,0	+ 1,0	0,137	57,32
30	0,895	58,5 + 540	536	- 4	0,105	62,84
50	0,931	58,5 + 900	892	- 8	0,069	66,14
100	0,962	58,5 + 1800	1788	-12	0,038	70,60
200	0,978	58,5 + 3600	3578	-22	0,022	80,47
Ammoniumsulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + n\text{H}_2\text{O}$.						
30	0,820	132 + 540	551	+11	0,180	120,0
50	0,871	132 + 900	899	- 1	0,129	133,1
100	0,924	132 + 1800	1785	-15	0,076	145,8
200	0,959	132 + 3600	2576	-21	0,041	153,0
Natriumsulfat, $(\text{Na}_2\text{SO}_4 + n\text{H}_2\text{O}$.						
65	0,892	142 + 1170	1170	0	0,108	141,7
100	0,920	142 + 1800	1187	-13	0,080	155,4
200	0,955	142 + 3600	3574	-26	0,045	168,4
Natriumnitrat.						
10	0,769	85 + 180	203,8	+23,8	0,231	61,21
25	0,863	85 + 450	461,7	+11,7	0,137	73,30
50	0,918	85 + 909	904	+4	0,082	81,51
100	0,950	85 + 1800	1791	-9	0,050	94,25
200	0,975	85 + 3600	3593	-7	0,025	92,10

Bei diesen und allen sonst bisher untersuchten Substanzen nimmt α mit abnehmen der Konzentration ab. Daß dieser Gang des Wertes α nichts Überraschendes hat, möge die folgende Betrachtung zeigen.

Ist $n = 0$, haben wir also reines Salz, so wird α positiv, da dann $\alpha = M - \chi M$, und die spezifische Wärme $(1 - \chi)$ eine positive GröÙe ist. Dasselbe ist für sehr kleine Werte von n , also sehr konzentrierte Lösungen der Fall.

Ob für große n , d. h. verdünnte Lösungen α positiv oder negativ wird, hängt von der Art der Veränderung von χ mit n ab. Nimmt χ langsamer ab, als n anwächst, so muß α negativ werden, da dann das Glied $18n\chi$ mehr und mehr zunimmt. Dies ist aber bei allen Salzlösungen für niedrige Konzentrationen der Fall, da sich ihre spezifische Wärme asymptotisch derjenigen des Wassers, also χ asymptotisch der Null nähert.

Bei großen Konzentrationen ist demnach α positiv und nähert sich bei wachsender Verdünnung allmählich der Null, um dann negativ zu werden. Die Molekularwärme der Lösung ist daher bei großen Konzentrationen größer, bei kleineren kleiner und bei mittleren gleich derjenigen des Wassers in der Lösung.

Der Wert $\alpha = \text{Null}$ tritt nach der Gleichung (1) ein, sobald:

$$M = \chi (M + 18n).$$

D. h. mit anderen Worten: Soll die Molekularwärme einer Lösung gleich derjenigen des in ihr enthaltenen Wassers sein, so muß die Abweichung χ der spezifischen Wärme der Lösung von der Einheit, multipliziert mit dem Molekulargewichte $(M + 18n)$ der Lösung, gleich dem Molekulargewichte M des Salzes sein.

Diese Relation bestätigen die Versuche, wie die Vergleichung der Zahlen unter M und $\chi (M + 18n)$ in der Tabelle ersehen läßt. Für Natriumchlorid $M = 58,5$ wird $\alpha = 0$ für einen Wert von $\chi (M + 18n)$, der zwischen 57,3 und 62,84 liegt, für Ammoniumsulfat ($M = 132$) für einen solchen zwischen 120 und 133,1, für Natriumsulfat ($M = 142$) ist $\alpha = 0$ für $\chi (M + 18n) = 141,7$, für Natriumnitrat ($M = 85$) ist $\alpha = 0$, für $\chi (M + 18n)$ zwischen 81,57 und 94,25.

Eine Bestimmung der GröÙe α hat indessen nur untergeordneten Wert, da alle Fehler, in der Bestimmung der spezifischen Wärme $c (M + 18n)$ mal vergrößert in α eintreten.

Wir könnten auch folgende Betrachtungen anstellen.

Salz und Wasser mögen mit den ihnen im freien Zustande zukommenden spezifischen Wärmen γ , wo $\gamma < 1$, und 1 in die Lösung eintreten. Sind dann x Teile Salz, $1 - x$ Teile Wasser in der Gewichtseinheit Lösung vorhanden, und ist deren spezifische Wärme C , so ist:

$$C = 1(1 - x) + \gamma x = 1\delta \text{ oder } \gamma = 1 - \frac{\delta}{x}.$$

Soll γ einen konstanten Wert erhalten, so muß δ proportional mit x wachsen. Dies ist aber nach den Versuchen nicht der Fall. Das Salz kann also nicht in seinem ursprünglichen Zustande in der Lösung vorhanden sein, sondern ist wahrscheinlich locker an Wassermoleküle gebunden. Die zu der Aufhebung dieser Bindung bei einer Temperaturerhöhung nötigen Wärmemengen treten in C mit ein.

Diese Bindung ist bei konzentrierten Lösungen eine andere, als bei verdünnten, wie unter anderen die Versuche über Endosmose von PREFFER (Beibl. 2. 190) zeigten. Berücksichtigt muß auch werden, daß die Salze meist nicht als Anhydride, sondern als Hydrate in den Lösungen enthalten sind und daß konzentrierte Lösungen neben Hydrat noch wasserfreies Salz enthalten können. Da dies auch für einige der von VOLKMANN (WIED. Ann. 17. 353. 1882) auf ihre Kapillarität untersuchten Salze, wie Natriumsulfat, Chlorcalcium mit großer Bestimmtheit nachgewiesen ist, so ist dessen Verfahren, aus den Kapillaritätskonstanten der Lösungen diejenigen der wasserfreien Salze selbst zu berechnen, nicht zulässig.

Wenn VOLKMANN nichtsdestoweniger eine Übereinstimmung zwischen den Beobachtungen und seiner Theorie findet, so dürfte dies an der Art seiner Betrachtungsweise liegen. Sind nämlich zwei Flüssigkeiten mit den Kohäsionen α_1 und α_2 so gemischt, daß in der Volumeinheit der Volumteil u_1 der Flüssigkeit I, der Volumteil u_2 der Flüssigkeit II zukommt, so ist nach POISSON die Kohäsion des Gemisches:

$$\alpha = u_1^2 \alpha_1 + 2u_1 u_2 \alpha_{12} + u_2^2 \alpha_2.$$

α_{12} soll hierbei ein Maß der Anziehung der Teilchen der Flüssigkeit I auf die Teilchen der Flüssigkeit II darstellen.

Bei Salzlösungen wird α_1 gleich dem beobachteten Werte bei Wasser gesetzt und α_2 und α_{12} aus höchstens sechs, meist aber weniger Bestimmungen von α bei verschiedenen Werten von u_1 und u_2 ermittelt. Da die Werte von u_1 , für welche die Beobachtungen angestellt wurden, ziemlich nahe aneinander liegen, so muß eine derartige quadratische Gleichung, wie die obige, stets innerhalb der Beobachtungsfehler die direkt gefundenen Zahlen befriedigend wiedergeben.

Vf. bemerkt, daß die von VOLKMANN angeführte Thatsache, daß bei Kaliumnitrat mit zunehmender Konzentration die Reibungskoeffizienten erst ab- und dann zunehmen, was übrigens zuerst von GIRARD im Jahre 1816 beobachtet wurde, durchaus nicht vereinzelt dasteht, sondern dasselbe nach Untersuchungen von SPRUNG (POGG. Ann. 159. 1. 1876), in dem phys.-chemischen Laboratorium zu Leipzig ausgeführt, bei einer ganzen Gruppe von Salzen stattfindet, so bei dem Chlorkalium, Chlorammonium u. a. m.

Dieselben Betrachtungen über die spezifische Wärme, wie für Lösungen in Wasser, lassen sich auch auf solche in Schwefelkohlenstoff übertragen. Hier ist die oben betrachtete Differenz α , soweit die Versuche reichen, positiv, indessen zeigt sie meist eine Abnahme. Die früher betrachteten Größen χ sind hier sehr klein und gehört daher schon ein sehr großes n dazu, um ein negatives α zu erzeugen. (WIED. Ann. 18. 608—12. Leipzig.)

3. Anorganische Chemie.

E. Maunomé, Über die Hydrate des Chlors. Die Arbeit von DITTE (S. 116) veranlaßt den Vf., einige Versuche mitzuteilen, welche er früher über diese Substanz ausgeführt hat. Das Hydrat, welches bei $+5^\circ$ entsteht, wenn man einen raschen Chlorstrom in Wasser leitet, ist in der Regel von einer blassen Farbe, die wenig verschieden von der der Lösung ist. Komprimiert man die krystallisierte Masse gelinde, nachdem man sie in einen Trichter auf Filtrierpapier abgesaugt hat, so findet man bei der Analyse immer etwas mehr als 12 Äquivalent Wasser auf 1 Äq. Chlor. FARADAY erhielt 10 Äq. Schiefst man das abgesaugte und schwach komprimierte Hydrat in ein FARADAY'sches Rohr, so kann man in dem Teile des Rohres, welcher der Flüssigkeit am nächsten liegt, Krystalle entstehen sehen, die weit dunkler gefärbt sind. Diese bilden sich und bleiben bestehen, solange die entchlorte Lösung des Hauptschenkels warm genug ist, um nicht das Chlor von neuem zu absorbieren. Ihre Zusammensetzung schwankt. Wenn sie bei Gegenwart eines geringen Überschusses von flüssigem Chlor entstehen, so haben sie die Zusammensetzung $\text{Cl}(\text{HO})_4$. Wenn sie dagegen der wässrigen Lösung nahe sind, und besonders dann, wenn man sie in der Röhre dadurch löst, daß man etwas Lösung aus dem großen Schenkel in den kleinen übertreten läßt, und dabei Sorge trägt, daß jener warm bleibt, so bildet sie sich bei langsamer Abkühlung des kürzeren Schenkels wieder, besitzt aber dann die Zusammensetzung $\text{Cl}(\text{HO})_7$. (Bull. Par. 39. 397—98. 20. April.)

P. Hautefeuille und J. Margottet, Über eine Verbindung der Phosphorsäure und der Kieselsäure. Der Vf. bespricht eine Verbindung von der Zusammensetzung PO_5SiO_2 , welche sich bildet, wenn man in einem Platintiegel Metaphosphorsäure schmilzt, und Kieselsäure, die durch Zersetzung von Fluorsilicium mittels Wasser erhalten worden ist, einträgt. (C. r. 96. 1052—54. [9.*] April.)

H. Schulze, Antimontrisulfid in wässriger Lösung. Nachdem der Vf. in einer früheren Arbeit (83. 632) nachgewiesen hat, daß das Arsentrisulfid gleich den Hydraten des Eisenoxydes, der Thonerde, der Kieselsäure etc. nicht nur in dem gewöhnlichen unlöslichen Zustande, sondern auch in löslicher Form aufzutreten vermag, zeigt er, daß das Antimontrisulfid sich in gleicher Weise verhalten kann, was sich besonders dadurch zeigt, daß Brechweinsteinlösungen unter gewissen Umständen mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag geben, sondern nur mehr oder weniger tief rot gefärbt werden. Er giebt in dieser Arbeit eine Darlegung der Bedingungen, unter denen diese lösliche oder kolloidale Schwefelantimon entsteht. (Journ. pr. Chem. 27. 320—32. Freiberg i. S.)

L. Maquenne, Über die Einwirkung des Kohlenoxydes auf Wasserdampf. Die Bildung von Kohlensäure, welche bei der Zersetzung der Ameisensäure durch das elektrische Effluvium (S. 134) oder durch Wärme beobachtet wird, führt zu dem Schlusse, daß die Kohlensäure neben Wasserstoff das Resultat einer Wechselwirkung von Kohlenoxyd und Wasserdampf ist. Diese Wirkung ist eine normale, denn die Verbrennungswärme des Kohlenoxydes übersteigt die des Wasserstoffes um 5 cal, wenn man das Wasser als gasförmig annimmt. In der Rotglühhitze erfolgt die Zersetzung sehr leicht, aber sie bleibt wegen der Dissoziationserscheinungen, die gleichzeitig dabei auftreten, begrenzt. Der Vf. hat die Reaktion $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ bei weniger hohen Temperaturen auszuführen gesucht, indem er ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserdampf sowohl der Einwirkung des Effluviums als auch von Platinschwamm aussetzte.

In der ersten Versuchreihe wurde das Kohlenoxyd bei geringer Spannung (100 mm) in Röhren, die inwendig befeuchtet waren, eingeschlossen und dem elektrischen Effluvium ausgesetzt. Nach der Beendigung des Versuches wurde das Gas mit der Luftpumpe extrahiert und seine Zusammensetzung durch Kali und Kupferchlorür bestimmt. Man erhielt:

	Nach 5 Minuten	Nach 1 Stunde	Nach 3 Stunden
Kohlensäure	14,3	49,5	48,3
Kohlenoxyd	71,4	2,9	4,0
Wasserstoff	14,3	47,6	47,7.

Man sieht, daß die Wirkung rasch eintritt, aber wegen der Dissoziation der gebildeten

Kohlensäure nicht vollständig wird. Die Grenze scheint zwischen 3 und 4 p. c. Kohlenoxyd zu liegen.

Wenn man reines Kohlenoxyd bei Gegenwart von Wasser in geschlossenen Röhren auf 250—275° erhitzt, so erhält man immer nach 24 Stunden ein kohlensäurehaltiges Gas, aber es bildet sich zu gleicher Zeit eine beträchtliche Menge Ameisensäure, welche mit dem Alkali des Glases in Verbindung tritt. Man könnte hiergegen einwenden, daß die Kohlensäure und der Wasserstoff durch Zersetzung dieser zuerst gebildeten Formiate entstehen; aber der Vf. hat sich durch Erhitzen von ameisen-saurem Natrium in luftfreien Röhren auf die obige Temperatur davon überzeugt, daß hierbei niemals eine Bildung von Kohlensäure stattfindet. Übrigens wird dieser Einwand durch die Resultate der Versuche mit Platinschwamm entkräftet. In diesem Falle tritt die Reaktion bei einer so niedrigen Temperatur ein, daß das Glas dabei in keiner Weise angegriffen wird. Folgendes sind die Resultate:

	Nach 4 Stunden	Nach 22 Stunden	Nach 30 Stunden
Kohlenoxyd	72,1	0,6	0,0
Kohlensäure	11,4	48,8	48,8
Wasserstoff	16,5	50,6	51,2.

Es ergibt sich hieraus ein geringes Defizit von Kohlensäure, welche durch das Alkali des Glases zurückgehalten wird; aber das Kohlenoxyd verschwindet vollständig, was mit der thermischen Theorie im Einklange steht.

Man kann aus diesen Versuchen schliessen: 1. das System $\text{CO}_2 + \text{H}$ ist bei jeder Temperatur, die unterhalb der Dissociation der Kohlensäure liegt, beständig; 2. das Kohlenoxyd ist selbst bei niedriger Temperatur ein kräftigeres Reduktionsmittel als der Wasserstoff; 3. die Kohlensäure und der Wasserstoff, welche bei der Zersetzung der Ameisensäure durch das elektrische Effluvium oder durch Wärme entstehen, sind das Resultat einer sekundären Wirkung zwischen dem gebildeten Kohlenoxyd und dem Wasserdampf. (Bull. Par. 39. 308. 5. April.)

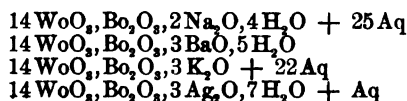
P. Marguerite-Delacharlonny, Über das typische Hydrat des neutralen Aluminiumsulfates. Diesem Hydrat kommt nicht, wie gewöhnlich angegeben wird, die Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ zu, sondern die andere: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. (C. r. 96. 844 — 46. [26.*] März.)

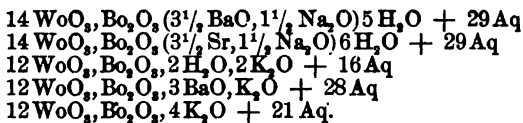
T. S. Humpidge, Über das Atomgewicht des Berylliums. Der Vf. führt in seiner Abhandlung aus, daß das wahre Atomgewicht des Berylliums nicht aus der Analogie seiner Verbindung mit anderen Metallen abgeleitet werden kann, und daß sich diese lange besprochene Frage nur durch eine genaue Bestimmung der spezifischen Wärme beantworten lassen wird. Er hat das Metall durch Einwirkung von Natrium auf den Dampf von Beryllchlorid reduziert und die spezifische Wärme desselben in Terpentinöl bestimmt. Im Mittel von drei Versuchen wurde unter Berücksichtigung der geringen Mengen fremder Substanz die Zahl 0,4455 gefunden. Hiernach muß das Atomgewicht 13,65 sein, denn damit ergibt sich die Atomwärme 6,07. (Chem. N. 47. 181. 20. April.)

W. N. Hartley, Über das Spektrum des Berylliums und dessen Stellung in der Reihe der Elemente. Der Vf. hat das Spektrum des Berylliums unter Anwendung einer kalt gesättigten Lösung des Chlorids, welches aus reinem Oxyd dargestellt war, photographiert, und schließt daraus, daß das Beryllium das erste Glied einer Reihe zweiatomiger Elemente ist, zu welcher Calcium, Strontium, Barium etc. gehören; sein Atomgewicht würde dann 9,2 und die Formel des Oxydes BeO sein. (Chem. N. 47. 201. 27. April.)

Sp. U. Pickering, Über die basischen Sulfate des Kupfers. Es existieren zwei basische Sulfate des Kupfers: $6\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, durch Sieden einer Lösung des normalen Salzes erhalten, und $4\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, durch Fällung von Kupfersulfat mittels einer ungenügenden Menge von Kaliumhydrat durch Zersetzung von Kupfersulfat durch ein Acetat, und durch Einwirkung einer Kupfersulfatlösung auf Kupferhydrat. Doch ist dem hinzu-zufügen, daß man bei der Erhitzung des normalen Sulfates kein bestimmtes basisches Salz erhält und daß durch Verdünnung einer Lösung von Ammoniumkupfersulfat ein basischer Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung entsteht. (Chem. N. 47. 181 bis 184. 20. April.)

Daniel Klein, Über verschiedene Arten von Borowolframaten. Der Vf. beschreibt folgende Verbindungen:





(C. r. 96. 1054—56. [9.*] April.)

Kleine Mitteilungen.

Das medizinische Thermometer und seine einheitliche Korrektur für Hospitäler, von J. MARTENSON. Mit der großen Verbreitung dieses nützlichen Instrumentes, welches wirklich zu denjenigen gehört, die in keiner Familie fehlen dürfen, ist das Bedürfnis einer Verifizierung desselben immer fühlbarer geworden. Nur zu oft machen sich die unzuverlässigen Angaben des Thermometers am Krankenbette in störender Weise geltend. Zwar verlangt der Käufer ja stets ein „richtig zeigendes“ oder „richtig gehendes“ Thermometer und wendet sich mit besonderem Vertrauen nicht selten deshalb an die Apotheke. Größere Krankenhäuser beziehen wohl auch aus direkter Quelle ihren Bedarf an möglichst „richtigen“ Thermometern. Sehen wir zu, wie es denn mit dieser angeblichen Richtigkeit beschaffen ist.

Wir werden finden, daß den allerwenigsten, selbst aus renommierten Handlungen oder Werkstätten bezogenen Thermometern das Prädikat „genau“ oder „richtig“ zuerteilt werden kann, und daß sonst ganz vortrefflich gearbeitete Instrumente ohne vorherige Korrektur nicht gebraucht werden dürfen. Wenn aus einem größeren Satze Thermometer das eine oder andere vielleicht richtig war, so kann man es getrost dem Spiele des Zufalles zuschreiben. Zur näheren Beleuchtung dieses Umstandes müssen wir zunächst auf das gewöhnliche Thermometer zurückgreifen. Nehmen wir an, wir hätten ein frisch angefertigtes Thermometer mit einer Null- und Siedepunktmарke versehen, so finden wir, daß im Laufe der Zeit, oft schon nach wenigen Wochen, beide Punkte zu niedrig liegen, und somit der Quecksilberstand im Rohre zugenommen hat. Nach längerer Zeit, einem Jahre etwa, tritt Konstanz ein, d. h. der Quecksilberfaden verlängert sich nicht mehr.

Wird nun ein solches Thermometer erhitzt, so tritt nach dem Erkalten eine abermalige langsame Verschiebung, jetzt eine Depression der Fixpunkte ein, und die Skala wird wiederum einer Korrektur bedürfen. Derartige Schwankungen treten am Nullpunkte schon bei verhältnismäßig geringen, wenige Grade betragenden Temperaturveränderungen ein. Ja, Schwankungen schon der Zimmertemperatur sollen bei feinen Thermometern von Einfluß sein.

Wovon mag im ersten Falle das Steigen der Null- und Siedepunkte abhängig sein?

Wir müssen zweierlei Einflüsse als darauf einwirkend annehmen: erstens das Bestreben der erhitzt gewesenen Glasmasse des eben angefertigten Thermometerkörpers, sich allmählich, um sich so auszudrücken, in molekulare Ruhe oder Gleichgewichtslage zu begeben; zweitens, den auf das luftleere Thermometergefäß und resp. Rohr lastenden Atmosphärendruck.

Das nachherige Zurückgehen, die Depression der Fixpunkte durch Einfluß von Temperaturschwankungen, hat seine Ursache teils in demselben Bestreben der Glasmasse, jedoch in umgekehrtem Sinne nachwirkend, sogen. Nachwirkungsdilatationen, teils in solchen nachwirkenden Erweiterungen des Thermometerkörpers, welche durch die Quecksilbersäule selbst auf die Glaswände hervorgebracht werden.

In Wirklichkeit dürften diese Erscheinungen noch komplizierter sein, doch für unsere Zwecke genügen die hier angeführten Ursachen. Man erkennt aber hieraus, daß die Glasmasse durchaus nicht ein so starrer unwandelbarer Körper ist, als man sonst anzunehmen geneigt ist.

Immerhin werden die Fixpunkte des Thermometers nach längerer Zeit wirklich konstant, oder doch wenigstens nahezu konstant. Ist nun das Rohr zwischen 0 und 100° überall gleich weit, so werden die Intervalle, d. h. die einzelnen Gradabteilungen, ebenfalls gleich groß sein, und man hätte dann ein vollkommen normales Thermometer. Nur selten wird man ein solches, überall gleich weites Rohr finden.

Das medizinische Thermometer nun ist ein abgekürztes Thermometer, es besitzt weder Null- noch Siedepunkt und kann nur mit Hilfe eines anderen richtigen Thermometers kontrolliert werden. Die Massenfabrication dieser Instrumente bedingt es, daß sie ohne längeres Ablagern, meist frisch mit der Skala versehen, in den Handel gebracht werden.

Um das nachträgliche Steigen der Quecksilbersäule auszugleichen, wird meistens von Fabrikanten die Skala um einen geringen Betrag höher eingestellt, was selbstverständlich nicht genau geschehen kann. Im Gebrauche treten die oben angeführten Einwirkungen mehr oder weniger ein, und es ist ein purer Zufall, wenn die Skala eines solchen Instrumentes richtig einsteht.

Gelegentlich passiert es auch, daß die Skala um einen ganzen Grad zu viel oder zu wenig eingestellt wurde.

Es ist somit kein medizinisches Thermometer, auch kein Normalthermometer ohne vorherige Korrektur gut anwendbar und sollte nach längerer Zeit einer abermaligen Korrektur unterzogen werden.

Im Kinderhospital des Prinzen von Oldenburg (Petersburg) ist die Thermometerfrage in folgender Weise geregelt worden.

Es wird immer ein größerer Satz Thermometer angekauft, damit derselbe ablagern könne. Je nach Bedürfnis wird die Korrektur ausgeführt. Ohne Korrektur gelangt kein Thermometer in den Gebrauch und unterliegt einer abermaligen Korrektur, sollte es nötig erscheinen. Auch die Wannenthermometer unterliegen der Kontrolle.

Zur Ausführung der Korrektur der medizinischen Thermometer benutzte Vf. gleichfalls ein sorgfältig angefertigtes medizinisches Thermometer von GEISSLER in Bonn, welches wiederholt im hiesigen meteorologischen Centralobservatorium verifiziert worden ist. Eine andere Form des Vergleichsthermometers wäre unbequem, weil, wenn man rasch und viel vergleichen muß, es angenehm ist, die Skalen in möglichst gleicher Höhe abzulesen. Außerdem ist noch ein verifiziertes Thermometer mit Null- und Siedepunkt vorhanden, mit dessen Hilfe das Vergleichsthermometer nötigenfalls kontrolliert werden kann. Somit besitzt die Kontrollstation des Hospitals stets wahre Temperatur. Selbstverständlich werden solche wertvolle Instrumente nie ausgeliehen oder ungetübten Händen zur Benutzung anvertraut.

Die weitere Vorrichtung zum Vergleichen darf für unsere Zwecke sehr einfach sein; sie besteht aus einem dickwandigen, nicht zu niedrigen Glashafen mit einem Blechdeckel, welcher so viel im engen Kreise angeordnete Löcher besitzt, als Thermometer hineinkommen sollen. Am Deckel unten ist ein kleines Drahtsieb stark durch angelötete Drähte befestigt, in einem Abstände, daß das Sieb ungefähr in die Mitte des Glashafens hineinreicht. Ein flacher Blechring, bequem ins Glasgefäß passend, mit einem Stiele aus starkem Draht, dient als Rührer. Der Stiel ragt durch eine kleine seitliche Öffnung des Deckels hervor und erlaubt ein leichtes Mischen des Wassers während des Vergleichens, ohne jedoch die vom Siebe getragenen Thermometer zu berühren oder zu verletzen*.

Es werden nun die vorher genau numerierten Thermometer durch die Löcher gesteckt, so daß die Quecksilbergefäße alle dicht bei einander im Siebe stehen. Das Vergleichsthermometer kommt in die Mitte. Vorher wurde Wasser von etwa 44°C. ins Glas gegossen. Ein Blatt Papier oder eine Schiefertafel, mit den nötigen Rubriken versehen, allenfalls auch eine große Lupe, liegen nebenbei bereit.

Indem man langsam rührt, vergleicht man zur Zeit nur höchstens zwei Thermometer, was bei einiger Übung recht gut geht, und notiert nach der Ablesung den Befund. Durch Selbstabkühlung sinkt allmählich die Temperatur des Wassers bis zum gewünschten Grade.

(Schluß folgt.)

Preisauflage, betr. Kakao und Kakaofabrikate. 800 Mark, und zwar 500 Mark als I. und 300 Mark als II. Preis, werden für die besten Monographien über Kakao und Kakaofabrikate, unter Berücksichtigung der analytischen Methoden vom Standpunkte der Nahrungsmittelchemie und der Handelswertbestimmung ausgesetzt.

Motive: Auf keinem Gebiete der Chemie fehlen die exakten Forschungen so sehr, als auf dem Gebiete der Nahrungsmittelchemie. Das größte Interesse aber an der Erweiterung der Kenntnisse über die Nahrungs- und Genußmittel, sowie die Erlangung einer sicheren Unterlage zur Beurteilung derselben, hat die Industrie, welche sich mit Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln befaßt, und haben die Berufsanalytiker, welchen als Sachverständigen für chemische Untersuchungen durch das Nahrungs- und Genußmittelgesetz eine große Verantwortlichkeit auferlegt worden ist.

Das Interesse der letzteren muß zugleich das Interesse des „Vereins analytischer Chemiker“ sein, welcher statutengemäß zu Entscheidung wichtiger, das Gebiet der analytischen Chemie berührender Fragen, nach § 2 ad 3, durch Stellung von Preisaufgaben und Anordnung von Versuchen beizutragen hat. Da sich nun auf dem Gebiete der Nahrungsmittelchemie die Bestrebungen des genannten Vereins mit denen des Verbandes deutscher Schokoladenfabrikanten begegneten, so wurde die Anschreibung einer den Kakao und seine Fabrikate betreffenden Preisschrift schnell gesichert. Mitglieder des Verbandes deutscher Schokoladenfabrikanten stellen das erforderliche Untersuchungsmaterial, welches durch Dr. H. ZERENBER, Magdeburg, zu gleichartiger Verabreich-

*In jüngster Zeit hat Verf. dem Apparate eine noch zweckmäßigere Einrichtung gegeben, über welche er, wenn nötig, berichten wird.

ung kommt; auch hat der Verband einen erheblichen Anteil an dem oben ausgesetzten Preise auf seine Vereinskasse übernommen.

Es ist zu erhoffen, daß die Preise, ebenso wie die Möglichkeit für die Untersuchungen genaue Standardmuster zu erhalten, manchen tüchtigen Bewerber heranziehen werden, und daß den vom wissenschaftlichen, wie vom Standpunkte der Praxis gestellten Anforderungen in einer die Lücke ausfüllenden Weise entsprochen werden wird.

Bei der Bearbeitung sind folgende Punkte ins Auge zu fassen.

I. Die Zusammensetzung von Kakaobohnen verschiedener Abstammung. — II. Die Untersuchungsmethoden für Kakaobohnen und der Fabrikate aus denselben, wie Masse, Pulver etc. — III. Die Untersuchungsmethoden von Schokoladen mit Mehlszusatz. — IV. Die Zusammensetzung der Kakaobutter verschiedener Kakaosorten unter Berücksichtigung der variierenden Schmelzpunkte und der verwandten vegetabilischen und animalischen Fette. — V. Aufführung und Nachweisung von Verfälschungen (gerichtl. Fälle) unter besonderer Berücksichtigung der Prozentsätze, welche von Kakaoschalen, anorganischen Bestandteilen, sowie accessorischen Substanzen im Kakao und seinen Fabrikaten zulässig seien und als Verfälschung nicht angesehen werden dürften. — VI. Wäre es wünschenswert, eine leichte Untersuchungsmethode von Exportwaren für weniger Geübte, z. B. Zollbeamte zu schaffen.

Bearbeitung einzelner Punkte schließen von der Preisbewerbung nicht aus.

Die Bewerbungsschriften dürfen in deutscher, französischer oder englischer Sprache abgefaßt sein.

Dieselben müssen mit einem Motto versehen sein und von einem den Namen des Einsenders enthaltenden versiegelten Umschlage unter dem gleichen Motto begleitet sein. Preisbewerber, welche Preise nicht gewinnen, erhalten ihre Arbeiten zurück, wenn sie gestatten, den Umschlag zu öffnen, und wenn das Motto mit dem der Preisaufgabe übereinstimmt.

Die preisgekrönten Arbeiten bleiben Eigentum des Vereins analytischer Chemiker, welcher das Recht hat, dieselben zu veröffentlichen, und ebenso in jeder Weise dem Verbands deutscher Schokoladenfabrikanten zugänglich zu machen.

Das Preisgericht wird auf Beschluß der Generalversammlung des Vereins analytischer Chemiker vom 17. Sept. 1882 gebildet: durch den Präsidenten des Verbandes deutscher Schokoladenfabrikanten und durch die Mitglieder des jetzigen Vorstandes des Vereins analytischer Chemiker, welchen durch Kooptation weitere Mitglieder des Vereins zutreten können.

Die Einsendung muß bis zum 1. Juli 1884 an den unterzeichneten Geschäftsführer des Vereins analytischer Chemiker erfolgen.

Hannover, 15. Mai 1883.

Der Verein analytischer Chemiker, i. A. des Vorstandes: Dr. J. SKALWEIT, Geschäftsführer.

Inhalt: Berthelot, Beziehungen zwischen den Verbrennungstemperaturen, den spez. Wärmen, der Dissociation und dem Drucke explosiver Gemenge 371. — Filhol, E., und Senderens, Einwirkung des Schwefels auf die Oxyde 375; Einwirk. von Schwefel auf die alkalischen Phosphate 376. — Hartley, W. N., Spektrum des Berylliums 380. — Hautefeuille, P., und J. Margottet, Verb. der Phosphorsäure u. der Kieselsäure 379. — Humpidge, T. S., Atomgew. des Berylliums 380. — Isambert, F., Dissociat. des Bromphosphoniums 369; Dampfspannung des Äthylaminsulphhydrates und des Diäthylaminsulphhydrates 370. — Klein, D., Borowolframate 380. — Mallard und Le Chatelier, Entzündung explosiver Gasgemenge 375. — Maquenne, L., Einwirk. von Kohlenoxyd auf Wasserdampf 379. — Marguerite-Delacharlonny, Typisches Hydrat des neutralen Aluminiumsulfates 380. — Martenson, J., Das medizn. Thermometer und seine einheitliche Korrektur für Hospitaler 381. — Maumené, E., Hydrate des Chlors 379. — Nicol, W. W. J., Volumänderung beim Mischen von Salzlösungen 378. — Pickering, Sp. U., Basische Sulfate des Kupfers 380. — Preisaufgabe, Kakao und Kakaofabrikate 383. — Schulze, H., Antimontrisulfid in wässriger Lösung 379. — Vieille, Spezifische Wärmen einiger Gase bei hohen Temperaturen 374. — Wiedemann, E., Molekularwärme von Lösungen 376.

ANZEIGEN.

Ein promovierter junger Chemiker sucht Stellung, womöglich in der Farbenbranche im In- oder Auslande. Offerten unter J. W. 160 befördert die Annoncen-Exped. von Haasenstein und Vogler in Frankfurt a. M.

Im Verlage von Konrad Wittwer in Stuttgart erschien soeben:

**Die wichtigsten Forschungsergebnisse
auf dem Gebiete
der
Chemie der Kohlenstoffverbindungen
1882.**

Bearbeitet von
Dr. Ludwig Wenghöfer.

Zugleich Nachtrag zu seinem Lehrbuche der Chemie der Kohlenstoffverbindungen.
4 Bog. 8. Preis M. 1. 20.

Herder'sche Verlagshandlung in Freiburg (Baden).

Soeben ist erschienen und durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

**DRESSSEL, L., S. J., Der belebte und der un-
belebte Stoff** nach den neuesten Forschungs-Ergebnissen. (Ergänzungs-
hefte zu den „Stimmen aus Maria-Laach“. — 22.) gr. 8°.
(VIII und 204 S.) M. 2.60.

Das Hauptbestreben der Schrift ist dahin gerichtet, die heute vorliegenden Erfahrungsergebnisse zur Klarstellung der Lebensursache zu benützen. Zu diesem gesellt sich die Nebenabsicht, den Leser über den neuesten Stand der positiven Kenntnisse vom Leben im allgemeinen, sowie über die Hauptmeinungen zu orientieren, welche von den Forschern in letzter Zeit zu dessen Erklärung aufgestellt worden sind.

Neuer Verlag von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Die Atomgewichte der Elemente,

aus den Originalzahlen neu berechnet von Dr. Lothar Meyer und Dr. Karl Seubert.
X, 246 S. 8. Preis M. 6. —.

Durch die neuere Entwicklung der theoretischen Chemie haben die Zahlenwerte der Atomgewichte eine früher nicht geahnte Bedeutung erhalten, da sie mit allen Eigenschaften der Stoffe in so naher Beziehung stehen, daß mit der Kenntnis des Atomgewichtes auch die der hauptsächlichsten Eigenschaften eines Elementes gegeben ist. Bei der Mißhandlung, welche diese wichtigen Größen vielfach erfahren haben, war eine Neuberechnung derselben nach einheitlicher Methode zu einer dringenden Notwendigkeit geworden.

**PERGAMENTPAPIER-FABRIK
HEINRICH HENNIG, LÖBAU i./s.**

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Erscheint wöchentlich, der
Jahrgang mit 6-8 Tafeln,
Sach- und Namen-Register,
nebst system. Übersicht.

Central-Blatt

Der Preis des Jahrgangs
ist 30 Mark. Durch alle
Buchhandlungen und Post-
anstalten zu beziehen.

JUL 10 1883

REPERTORIUM



für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

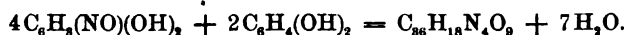
Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

A. Fèvre, Über das *Mononitrosoresorcin*. Man erhält das Natriumsalz dieser neuen Nitrosoverbindung des Resorcins, wenn man in der Kälte 1 Mol. Amylnitrit auf 1 Mol. Monoresorcinnatrium, $C_6H_4(OH)ONa$, einwirken läßt. Dieses Salz wird durch Schwefelsäure zersetzt und giebt das freie Mononitrosoresorcin, welches aus Alkohol umkrystallisiert goldgelbe Nadeln von der Zusammensetzung $C_6H_3(NO)(OH)_2 + H_2O$ bildet. Diese bräunen sich bei 112° und werden bei 148° vollkommen schwarz, ohne zu schmelzen. Das Mononitrosoresorcin ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, weniger löslich in Wasser, Chloroform und Äther, unlöslich in Benzin und Schwefelkohlenstoff. Seine Lösung giebt mit Ferrosalzen und mit Eisenfeile eine sehr intensiv grüne Färbung. Durch konzentrierte Schwefelsäure und Salzsäure wird die Verbindung unverändert gelöst; Salpetersäure giebt Trinitrosoresorcin. Mit Basen giebt das Mononitrosoresorcin wenig charakteristische Salze: Das Kalium-, Natrium- und Silbersalz sind schwer krystallisierbar. Das Ammonium- und Calciumsalz, sowie die der schweren Metalle sind amorphe Pulver, deren Farbe zwischen orangerot und schwarz variiert. Mit Zinn und Salzsäure tritt Reduktion ein unter Bildung von *Amidoresorcin*, $C_6H_3(NH_2)(OH)_2$, welches identisch mit dem von WESELSKY beschriebenen Paraamidoresorcin zu sein scheint: die Gruppe NO nimmt also im Nitrosoresorcin die Parastellung in bezug auf eine OH-Gruppe ein. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Lösung des Nitrosoresorcins bildet sich ein Dinitrosoresorcin, $C_6H_3(NO)_2(OH)_2$, welches in gelben Blättchen, die bei $142,5^\circ$ (nicht korrigiert) schmelzen, krystallisiert. Auch diese Verbindung wurde bereits von R. BENEDIKT und v. HÜBL durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Dinitrosoresorcin erhalten. Brom in wässriger Lösung giebt mit dem Nitrosoresorcin Dibrommononitrosoresorcin, $C_6H_2(Br)_2(NO)(OH)_2 + 2H_2O$, welches aus Alkohol in glänzenden, gelben, bei 138° sich zersetzenden Nadeln krystallisiert, in Alkohol und Aceton leicht, in Äther, Essigsäure und kaltem Wasser weniger leicht löslich ist. Eine alkoholische Kalilösung ist ohne Einwirkung auf diese Verbindung; konzentrierte Salpetersäure bildet damit unter Entwicklung von Bromwasserstoff Dinitromonobromresorcin, $C_6HBr(NO)_2(OH)_2$, welches verschieden von dem ist, das durch Bromieren des Dinitrosoresorcins entsteht.

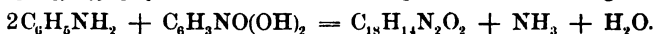
Das Nitrosoresorcin giebt mit allen Phenolen Farbenreaktionen; mit Resorcin und Schwefelsäure bildet es das *Diazo-resorufin*, von WESELSKY nach der Gleichung:



Das Diazo-resorufin wird nach diesem Verfahren fabrikmäßig dargestellt.

Die aromatischen Amine geben ebenfalls mit Nitrosoresorcin Farbstoffe. Derjenige, welcher durch Einwirkung von Dimethylanilin entsteht, ist violett und hat große Analogie mit dem von MELDOLA aus Resorcin und Nitrosodimethylanilin erhaltenen Produkte. Durch Einwirkung von essigsaurem Anilin auf Nitrosoresorcin in alkoholischer Lösung erhält man als Hauptprodukt einen aus Chloroform in kleinen glänzenden, stahl-

blauen Nadeln krystallisierenden Körper, dessen Schmelzpunkt 238—239° und dessen Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_2O_2$ ist. Die Reaktion entspricht der Gleichung:



Diese Verbindung löst sich weder in verdünnten Säuren, noch in Alkalien auf. Starke Salzsäure und Salpetersäure lösen es ohne Veränderung mit blauer Farbe, Schwefelsäure mit grüner Farbe. (C. r. 96. 790—92. [19.*] März.)

Robert Bahrmann, *Zur Kenntnis des Amarins und Furfurins*. 1. Derivate des Amarins. Zur Darstellung des Amarins versuchte der Vf. zuerst das von LAURENT angegebene Verfahren, indem er eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl mit Ammoniak sättigte und dann bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überließ. Nach ca. acht Tagen hatte sich am Boden des Gefäßes eine dicke Kruste schöner farbloser Krystalle ausgeschieden. Da man dieselben nach LAURENT'S Angaben für Amarin halten mußte, versuchte Vf. das salpetersaure Salz darzustellen. Beim Kochen schmolzen die Krystalle und nach und nach verschwanden die öligen Tropfen. Dabei entwickelte sich aber der intensivste Geruch nach Bittermandelöl und Ammoniak, und nach dem Erkalten schieden sich nur ganz geringe Mengen des erwarteten salpetersauren Amarins aus. Die ursprünglichen Krystalle waren also vorwiegend Hydrobenzamid, das beim Kochen mit Säure vollständig zersetzt worden war.

Hierauf versuchte Verf. (nach FOWNES) Hydrobenzamid durch längeres Kochen mit verdünnter Kalilauge in Amarin überzuführen; aber auch hierbei war die Ausbeute gering.

Erst beim Arbeiten nach BERTAGNINI'S Angaben erhielt er befriedigende Resultate. *Hydrobenzamid*, gewonnen durch Stehenlassen eines Gemisches von Bittermandelöl mit konzentrierter Ammoniakflüssigkeit und hierauf aus Alkohol umkrystallisiert, wurde drei bis vier Stunden, bei größeren Mengen etwas länger, auf ca. 130° erhitzt. Das so erhaltene Amarin bildete eine schwach braungelbe, durchsichtige, glasartige Masse. Es wurde in heißem Alkohol gelöst und heiß mit Salzsäure neutralisiert. Während des Erkalts setzte sich das salzsaure Amarin in kleinen farblosen und stark lichtbrechenden Krystallen ab. Diese wurden von der Mutterlauge getrennt, abgepreßt und wieder in heißem Alkohol gelöst. Beim Versetzen dieser Lösung mit Ammoniak schied sich das Amarin erst als weiße geronnene Masse, beim Erkalten auch noch gut krystallisiert, aus. Nach Entfernen der Mutterlauge wurde es wiederholt mit heißem Wasser ausgezogen, in verdünnter Essigsäure* gelöst, abermals mit Ammoniak gefällt und nun noch aus Alkohol oder Äther umkrystallisiert. Es ist nicht überflüssig, das Amarin zweimal in der angegebenen Weise zu fällen; das erste Mal wird es nämlich von den in Alkohol löslichen, das zweite Mal von den in Essigsäure unlöslichen Beimengungen (besonders von Lophin) getrennt.

Vf. fand, daß Amarin im Kapillarröhrchen bei 113° schmilzt, während es nach älteren Angaben bei 100° schmelzen soll. Es ist zu vermuten, daß die früheren Angaben sich darauf stützen, daß das heiß gefällte geronnene Amarin allerdings in kochendem Wasser schmilzt.

Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Amarin in ätherischer Lösung konnte der Vf. eine Verbindung von einem Molekül Amarin mit einem Molekül Acetylchlorid, das Amarinacetylchlorid, $C_{21}H_{18}N_2 + CH_3COCl$, erhalten und aus letzterem bildete sich das Diacetylamarin, $C_{21}H_{16}(CH_3.CO)_2N_2$, wobei salzsaures Amarin als Nebenprodukt entstand:

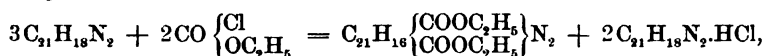


Durch Einwirkung von Benzoylchlorid in ätherischer Lösung auf Amarin wurde Benzoylamarin, $C_{21}H_{16}N_2 + C_6H_5COCl$, erhalten. In alkoholischer Lösung bildete sich ein Körper, dessen Analyse Zahlen gab, welche mit der Zusammensetzung des Amarins, in welchem zwei Wasserstoffatome durch die Bestandteile des Benzoesäureäthers ersetzt sind, ziemlich gut übereinstimmen und dem die Formel $C_{21}H_{16} \left\{ \begin{smallmatrix} C_6H_5CO \\ OC_2H_5 \end{smallmatrix} \right\} N_2$ zukommt.

Es ist nun zwar nicht unwahrscheinlich, daß durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf alkoholische Amarinlösung ein Körper von dieser Zusammensetzung entstehe, aber man muß annehmen, daß es das Endprodukt mehrerer Reaktionen ist; deshalb will der Vf. auch keine Entstehungsgleichungen geben.

* Das essigsäure Amarin wird als gummiartige Masse beschrieben; Vf. beobachtete auch, daß eine konzentrierte Lösung dieses Salzes nicht krystallisieren will. Aber aus wenig konzentrierter Lösung und bei niedriger Temperatur (+ 7°) erhielt er dasselbe einmal in schön ausgebildeten, großen, klaren rhombischen Tafeln.

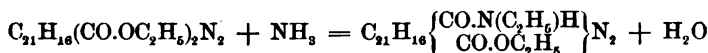
Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther bildete sich salzsaures Amarin und *Dicarboxäthylamarin*:



und letzteres gab mit Ammoniak einen Körper von der Zusammensetzung:



Dicarboxäthylamidamarin, welches nach der Gleichung:



entstanden ist.

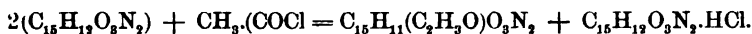
Dasselbe besitzt basische Eigenschaften und bildet Salze, von denen das salzsaure und das schwefelsaure Salz, sowie das Platindoppelchlorid dargestellt wurden.

Hieran knüpft der Vf. theoretische Betrachtungen über die *Struktur des Amarins und Lophins*.

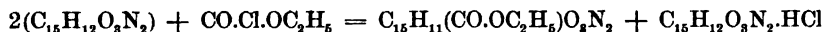
II. *Derivate des Furfurins*. Das Furfurin, $C_{15}H_{12}O_3N_2$, besitzt, wie das Amarin, ziemlich stark basische Eigenschaften. Es scheint nach den bisherigen Untersuchungen nur ein leichter vertretbares Wasserstoffatom zu besitzen, und diese Annahme findet auch durch die Bildung einiger der vom Vf. dargestellten Substitutionsprodukte Unterstützung. Zur Gewinnung des Furfurins wurde zuerst durch Destillieren von Weizenkleie mit verdünnter Schwefelsäure Furfurool dargestellt und in der von FOWNES angegebenen Weise gereinigt. Versetzt man letzteres mit der mehrfachen Menge starker Ammoniakflüssigkeit, so scheidet sich in kurzer Zeit das noch nicht basische, durch Säuren, ja schon durch Kochen mit Wasser oder Alkohol leicht wieder in Furfurool und Ammoniak zersetzbare Furfuramid ab. Um dasselbe in das isomere basische Furfurin überzuführen, schlug Vf. zuerst das von BERTAGNINI angegebene Verfahren ein, indem er die trockne Substanz auf 110–120° erhitzte. Während aber bei der Darstellung des Amarins durch ein ganz gleiches Verfahren leicht ein reines Produkt und in reichlicher Menge erhalten wird, trat hier rasch eine sehr starke Bräunung, fast Schwärzung der Substanz ein, und bei der Entfärbung und weiteren Reinigung zeigte sich, daß die Ausbeute kaum 10 p. c. der zu erwartenden Menge betrug.

Viel bessere Resultate lieferte die von FOWNES angewandte ursprüngliche Darstellungsweise. Kocht man Furfuramid 10–15 Minuten lang in sehr verdünnter Kalilauge, so findet man nach dem Erkalten am Boden des Gefäßes teils zu einem Kuchen erstarrt, teils in feinen Nadeln das nur wenig gebräunte Furfurin. Wird dasselbe nach dem Auswaschen in einer kochenden verdünnten Lösung von Oxalsäure, welche diese Säure im großen Überschusse enthält, aufgelöst, durch Tierkohle vollständig entfärbt und heiß filtriert, so setzt sich beim Erkalten saures oxalsaures Furfurin gut krystallisiert ab. Dieses wird in der 90- bis 100fachen Menge siedendem Wasser aufgelöst und die Lösung mit Ammoniak im Überschusse versetzt, worauf sich das Furfurin in ziemlich langen, feinen, weißen Nadeln absetzt. FOWNES giebt an, daß Furfurin unter 100° schmilzt; Vf. fand in Übereinstimmung mit SCHIFF's Angabe, daß sein Schmelzpunkt bei 116° liegt.

Durch Einwirkung von Acetylchlorid erhielt der Vf. Acetylfurfurin, $C_{15}H_{11}(C_2H_3O)_2N_2$, welches mit dem von SCHIFF dargestellten übereinstimmt; daneben bildete sich salzsaures Furfurin:



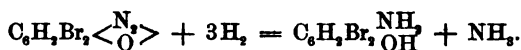
Mit Benzoylchlorid wurde ein Körper erhalten, dessen Zusammensetzung nicht mit der des Benzoylfurfurins, sondern vielmehr mit der eines Körpers von der Zusammensetzung $C_{15}H_{11} \left\{ \begin{array}{l} C_6H_5CO \\ OC_2H_5 \end{array} \right\} O_3N_2$, übereinstimmte. Mit Chlorkohlensäure endlich entstand ein Körper von der Zusammensetzung des Carboxäthylfurfurins, welcher sich nach der Gleichung:



bildete. (Journ. pr. Chem. 21. 295–320. Leipzig, KOLBE's Labor.)

H. Silberstein, Über *Diazoderivate des „symmetrischen“ Tribromanilins*. Das Tribromanilin wurde in Alkohol suspendiert und durch Einwirkung von salpetriger Säure in salpetersaures *Tribromdiazobenzol*, $C_6H_2Br_3N_2.NO_3$, umgewandelt. Dieses bildet hellgelbe, glänzende, rhombische Tafeln, ist ziemlich leicht löslich in Wasser und Salzsäure, schwerer in Eisessig, sehr schwer in Alkohol und fast unlöslich in Äther, Benzol und

Chloroform. Mit Alkohol verwandelt es sich bei verhältnismäßig niedriger Temperatur in symmetrisches Tribrombenzol, Stickstoff und Salpetersäure unter Aldehydbildung. Mit Wasser gekocht, entwickelt es keinen Stickstoff. In kaltem Eisessig löst es sich, wie gesagt, nur schwer, in warmem aber leicht und bei stärkerem Erhitzen findet eine stürmische Entwicklung von Stickstoff und Oxydationsstufen desselben statt, wobei wiederum symmetrisches Tribrombenzol entsteht. Da hiernach der Eisessig nicht ohne Wirkung auf das salpetersaure Tribromdiazobenzol ist, so versuchte Vf., um bloß die Einwirkung höherer Temperaturen zu studieren, als indifferentes Verdünnungsmittel reines krystallisiertes Benzol, und erwärmte es damit. Schon bei 40° beginnt die Stickstoffentwicklung und später entweichen rote Dämpfe. Nach Vollendung der Reaktion wurde der dabei ausgeschiedene amorphe Körper, nachdem er von der Benzolmutterlauge befreit war, mit Äther ausgewaschen, getrocknet und mit Wasser oder Alkohol behandelt, wobei er sich in einen gelben krystallinischen Körper umsetzt, während in der Lösung freie Salpetersäure enthalten ist. Er erscheint demnach als das salpetersaure Salz einer schwachen Base, welche durch Wasser oder Alkohol in freiem Zustande abgeschieden wird. Man analysierte den gelben krystallinischen Körper und fand die Formel $C_6H_2Br_2N_2O$. Dieser Körper ist seinen Eigenschaften und Umsetzungen nach ein *Dibromdiazophenol*; fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heißem Wasser; beim Erkalten daraus in gelben schiefen Prismen krystallisierend, leicht löslich in heißem Äthyl- und Amylalkohol, wenig löslich in Chloroform und Benzol. Das Dibromdiazophenol hat schwach basische Eigenschaften und bildet Salze, die durch mäßiges Erwärmen der Base mit konzentrierten Säuren entstehen; dieselben sind sehr unbeständig und werden durch Wasser in die Säure und die freie Base zerlegt. Bei stärkerem Erhitzen mit Säuren tritt Stickstoffentwicklung ein; so beim Erhitzen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure. Dabei bilden sich unter Stickstoffentwicklung farblose, leicht sublimierbare Nadeln, die sich in Natronlauge lösen und auf Zusatz von Säuren wieder unverändert ausfallen (Tribromphenol). Dibromdiazophenol giebt mit Chromsäuremischung geringere Mengen von *Dibromchinon* und mit Zinn und Salzsäure *Dibromamidphenol*:



Das salzsaure *Dibromamidphenol* giebt mit Chlorkalk die bekannte SCHMITT'sche Reaktion auf Paramidophenole (74. 5). Demnach hätte das obige Dibromdiazophenol die rationelle Formel $C_6H_2Br^+Br^+(N_2)^+O^-$, da es aus dem symmetrischen Tribromanilin, $C_6H_2(NH_2)^+Br^+Br^+(N_2)^+O^-$, durch Überführen desselben in $C_6H_2Br_2N_2(NO_2)$ und Zersetzung des letzteren durch Erwärmen mit Benzol unter Ausscheidung von $Br + NO_2$ entsteht. Das Dibromdiazophenol zeigt in seinem Verhalten große Ähnlichkeit mit dem von BÖHMER durch Bromieren des Paradiazophenols erhaltenen Paradiabromdiazophenol (Journ. pr. Chem. [2.] 24. 453), stimmt aber mit demselben nicht überein.

Außer dem Dibromdiazophenol entsteht bei dem Erwärmen des Tribromdiazobenzolnitrats mit Benzol noch Tetrabrombenzol und Nitrobenzol. Ganz ähnlich verhält sich das Tribromdiazobenzolnitrat beim Erwärmen mit Chloroform, nur bilden sich hierbei noch geringe Mengen von Chlorpikrin.

Das Sulfat des Tribromdiazobenzols, $C_6H_2Br_2N_2.HSO_4$, wird leicht aus dem Nitrat durch Behandeln mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure erhalten.

Durch Behandeln des Tribromdiazobenzolnitrates mit Salzsäure gelingt es nicht, das Chlorid zu erhalten; es entsteht vielmehr dabei das demselben entsprechende Perbromid; Tribromdiazobenzolchloridperbromid, $C_6H_2Br_5N_2.Cl.Br_2$. Dasselbe bildet hellgelbe glänzende Prismen, verpufft bei 100° und zerfällt in *Tribromchlorbenzol*, Stickstoff und Brom. Mit verdünntem wässrigem Ammoniak geht es in *Tribromdiazobenzolimid*, $C_6H_2Br_2(N_2)N$, über. Durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Tribromdiazobenzolnitrat entsteht leicht das Tribromdiazobenzolbromid, $C_6H_2Br_3N_2.Br$, und wenn man das Nitrat mit Brom und Bromwasserstoffsäure eindampft, so scheidet sich das Tribromdiazobenzolbromidperbromid, $C_6H_2Br_4Br_2$, aus. Beide geben beim Erhitzen mit Eisessig das bekannte unsymmetrische Tetrabrombenzol.

Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Tribromdiazobenzolnitrat findet unter stürmischer Stickstoffentwicklung und Abscheidung von Jod die Bildung von Tribromjodbenzol, $C_6H_2Br_3J$, statt.

Hexabromdiazamidobenzol, $C_6H_2Br_6N_2.NHC_6H_5$, wurde durch längeres Einleiten salpetriger Säure in stark abgekühltes alkoholisches Tribromanilin und Tribromdiazamidobenzol, $C_6H_2Br_6N_2.NHC_6H_5$, durch Einwirkung von zwei Molekülen in Alkohol gelöstem Anilin auf ein Molekül Tribromdiazobenzolnitrat erhalten.

Dimethylamidoazotribrombenzol, $C_6H_2Br_3N.C_6H_4N(CH_3)_2$, entsteht, wenn man eine

abgekühlte alkoholische Lösung von zwei Molekülen Dimethylanilin mit einem Molekül Tribromdiazobenzolnitril versetzt. Auf analoge Weise entsteht das Methylphenylamidoazotribrombenzol, $C_6H_4Br_3N_3C_6H_4N.CH_3.C_6H_5$. (Journ. pr. Chem. 27. 98—125. Dresden.)

O. N. Witt und E. P. G. Thomas, *Untersuchungen über die Indulingruppe*. (Journ. Chem. Soc. 43. 112—19. März; C.-Bl. 1883. 183.)

W. H. Perkin, *Über die Darstellung von Diphenylketonäther*. (Journ. Chem. Soc. 43. 35—36. Febr.; C.-Bl. 1883. 60.)

Guido Goldschmidt und Rudolph Wegscheider, *Über Derivate des Pyrens*. Einwirkung von Chlor: Chlorpyren, $C_{16}H_8Cl$; Chlorpyrenpikrinsäure, $C_{16}H_8Cl + C_6H_2(NO_2)_3(OH)$; Dichlorpyren, $C_{16}H_6Cl_2$ (α und β); Trichlorpyren, $C_{16}H_4Cl_3$; Tetrachlorpyren, $C_{16}H_2Cl_4$. Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Pyren. Pyrendisulfosäure, $C_{16}H_8(SO_3)_2$, deren Kalium-, Barium- und Calciumsalz. Einwirkung von schmelzendem Atzkali auf Pyrendisulfosäure. Pyrenmonosulfosäure, $C_{16}H_8SO_3K$; deren Kaliumsalz. Destillation des pyrendisulfosauren Kaliums mit Cyankalium oder Blutlaugensalz. Pyrencyanid, $C_{16}H_8(CN)_2$; Pyrendicyanid, $C_{16}H_6(CN)_4$. Einwirkung von Atzkali auf die Pyrencyanide: Pyrenmonocarbonsäure, $C_{16}H_8(COOH)$, deren Barium-, Calcium-, Silbersalz und Äthyläther, wahrscheinlich auch Pyrendicarbonsäure. (Monatsh. f. Chem. 4. 237—61. März.)

Rudolf Wegscheider, *Über einige Abkömmlinge der Opiansäure*. Nach MATTHIESSEN und WRIGHT (Ann. Suppl. 7. 65) entsteht durch Erhitzen der Opiansäure über ihren Schmelzpunkt ein Kondensationsprodukt, $C_{40}H_{28}O_{18} = 4C_{10}H_{10}O_5 - H_2O$. Eine Wiederholung dieses Versuches lieferte ein Produkt, $C_{80}H_{28}O_{14} = 3C_{10}H_{10}O_5 - H_2O$, dessen Entstehung wahrscheinlicher ist, als die des obigen; dasselbe zersetzt sich durch Einwirkung von schmelzendem Atzkali in Mekonin und Hemipinsäure, $2C_{80}H_{28}O_{14} + 2H_2O = 3C_{10}H_{10}O_5 + 3C_{10}H_{10}O_4$.

Dieser Verlauf des Prozesses läßt die Annahme als unhaltbar erscheinen, daß jenes Kondensationsprodukt aus drei Molekülen Opiansäure in der Weise entstanden sei, daß der Sauerstoff einer Aldehydgruppe mit je einem dem Benzolkern angehörigen Wasserstoffatome der beiden anderen Opiansäuremoleküle als Wasser ausgetreten sei, oder daß in irgend einer anderen Weise bei der „Kondensation“ neue Kohlenstoffbindungen eingeführt wurden. Berücksichtigt man, daß nach MATTHIESSEN und FOSTER Opiansäure beim Erhitzen mit ganz konzentrierter Kalilauge in Mekonin und Hemipinsäure zerfällt, so wird man vielmehr zu der Annahme gedrängt, daß Atzkali aus dem Körper $C_{80}H_{28}O_{14}$ Opiansäure regeneriert, und diese dann weiter umgewandelt wird. Dies ist auch in der That durch Behandlung des Kondensationsproduktes mit konzentrierter Kalilauge von dem Vf. direkt bewiesen worden.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich unabweislich die Folgerung, daß in dem durch Erhitzen der Opiansäure entstehenden Körper die Opiansäurereste nicht durch Kohlenstoff, sondern durch Sauerstoffbindung verknüpft sind. Der Körper ist also ein kompliziertes Anhydrid, ähnlich denen, welche aus mehreren aromatischen Oxysäuren (z. B. den drei Oxybenzoesäuren, der Phloretinsäure) dargestellt worden sind. Seine Eigenschaften sind auch denen der bezeichneten Anhydride durchaus ähnlich; er ist daher als *Triopianid* zu bezeichnen. Der Vf. hat versucht, Substitutionsprodukte des Triopianids darzustellen, um dadurch weitere Beweise für die empirische Formel $C_{80}H_{28}O_{14}$ herbeizuschaffen, allein ohne Erfolg, da es dabei leicht in Opiansäure übergeht. (Monatsh. f. Chem. 4. 262—271. März.)

E. Jahns, *Zur Kenntnis der Agaricinsäure*. Die Untersuchung hat ergeben, daß das sogenannte Laricin und Agaricin mit FLEURY's Agaricinsäure (70. 85. 789; 75. 215) identisch ist. Der Vf. beschreibt die Darstellung dieser Säure. Die Analyse ergab die Formel $C_{16}H_{30}O_8 + H_2O$. Sie besitzt im wesentlichen die von FLEURY angegebenen Eigenschaften und krystallisiert aus starkem Alkohol in büschelig vereinigten Prismen, die aber meist undeutlich ausgebildet sind. Aus 30proz. Weingeist scheidet sie sich, wenn bei 50—60° krystallisierend, in zarten vierseitigen Blättchen ab, die einen prächtigen Silberglanz besitzen, bei niedriger Temperatur in flachen Prismen. Sie ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 138—139° (unkorr.), färbt sich dann gelb und entwickelt, stärker erhitzt, Dämpfe, die denen ähnlich riechen, welche höhere Fettsäuren unter gleichen Umständen ausgeben. Schließlich verbrennt sie ohne Rückstand. Bei 15° erfordert ein Teil der Säure 126 Teile 90proz. Alkohol zur Lösung. In der Wärme wird sie von Alkohol, Eisessig und Terpentinöl leicht gelöst, in Äther ist sie weniger, und in Chloroform, Benzol und kaltem Wasser nur spurenweise löslich. Wird die Säure mit Wasser gekocht, so quillt sie zuerst gallertartig auf, und es entsteht eine dickschleimige, seifenleimähnliche Masse, dann löst sie sich zu einer klaren, wie die übrigen Lösungen stark sauer reagierenden, etwas schleimigen Flüssigkeit. Beim Erkalten krystallisiert die Agaricinsäure nahezu vollständig in feinen, ein Mol. Krystallwasser haltenden Nadeln wieder aus. Wird die heiße wässrige Lösung mit einigen Tropfen Schwefelsäure oder einer anderen stärkeren Säure versetzt und gekocht, so trübt sich die Flüssigkeit durch Abscheidung ölgler

Tropfen, die zu Boden sinken und beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarren. Die festgewordene Substanz erweist sich als unveränderte Agaricinsäure. Einen Teil ihres Krystallwassers entläßt die Agaricinsäure schon im Schwefelsäureexsiccator, bei 100° im Luftstrom getrocknet, wird sie wasserfrei.

Vf. stellte folgende Salze dar: Silbersalz, Kaliumsalz, Natriumsalz, Ammoniumsalz, Bariumsalz.

Gegen Oxydationsmittel ist die Agaricinsäure ziemlich widerstandsfähig. Salpetersäure von 1,3 spez. Gew. greift es kaum an, erst bei anhaltendem Kochen mit rauchender Salpetersäure wird sie oxydiert. Es entstehen hierbei Bernsteinsäure und flüchtige Fettsäuren, wie es scheint, vorwiegend Buttersäure.

Fasst man die Resultate der vorliegenden und der früheren Untersuchungen des Lärchenschwammes zusammen, so ergibt sich, daß dem Pilze durch heißen Alkohol folgende Stoffe entzogen werden:

1. 16–18 p. c. Agaricinsäure, $C_{16}H_{30}O_8 + H_2O$, einer zweibasischen, dreiatomigen Säure, Schmelzp. 138–139°. Die zuerst von FLEURY mit diesem Namen bezeichnete Säure ist identisch mit dem Laricin von MARTIUS, im wesentlichen auch mit dem Agaricin von SCHOONBROODT, wohl auch mit dem Pseudowachs von TROMSDORFF. Sie bildet einen Teil des weißen, in Chloroform unlöslichen Harzes von MASING.

2. 3–5 p. c. eines indifferenten, wie es scheint alkoholartigen Körpers, der in Nadeln krystallisiert, bei 271–272° schmilzt und sublimierbar ist. Er bildet einen Teil des weißen, in Chloroform unlöslichen Harzes von MASING. Von den übrigen Autoren wird es nicht erwähnt.

3. 3–4 p. c. eines amorphen weißen Körpers, der sich aus den Lösungen gallertartig ausscheidet, von MASING als weißes, in Chloroform lösliches Harz bezeichnet. Er ist in den übrigen Arbeiten nicht berücksichtigt. Ob es eine einheitliche Substanz ist, steht nicht fest.

4. 25–30 p. c. eines amorphen roten Harzgemenges von saurem Charakter, leicht löslich in Alkohol und Äther, bitterschmeckend, den purgierend wirkenden Bestandteil des Lärchenschwammes einschließend. Es wird in allen Arbeiten übereinstimmend als Lärchenschwammharz oder als rotes Harz bezeichnet. (Arch. Pharm. [3.] 21. 260–271. Göttingen.)

W. A. Shenstone, Über die Alkaloide der Brechnu/s. 2. Brucin. (Journ. Chem. Soc. 43. 101–5. Febr.; C.-Bl. 1883. 184.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

A. B. Griffiths, Beiträge zur Mineralchemie. 1. Seltene Elemente in portugiesischen Eisenerzen. Vf. fand in verschiedenen Sorten Roteisenstein: Wolfram, Titan und Selen. 2. Analyse eines Kupfererzes von Neuschottland. Dasselbe war im wesentlichen ein Kupfersulfid von der Formel Cu_2S , oder $Cu_2S_2(CuS)_3$. 3. Analyse eines Syenits aus der Umgegend von Dresden: 60,020 Kieselsäure, 16,663 Thonerde, 6,504 Kali, 2,410 Natron, 7,207 Eisenoxydul, 2,509 Magnesia, 3,585 Kalk, 1,100 Wasser, eine Spur Phosphorsäure, Summa 99,998. (Chem. N. 47. 169–70. 13. April.)

W. Flight, Über zwei neue Aluminiumminerale: *Egyptokit* und *Liskeardit*. (Journ. Chem. Soc. 43. 140–42. März; C.-Bl. 1883. 193.)

Tacchini, Meteorstaub und Saharasand. Während seines langen Aufenthaltes zu Palermo hatte Vf. sehr oft Gelegenheit, Staubregen zu beobachten, von denen 50 Fälle eingehender studiert worden sind. Diese haben als charakteristisches Merkmal die Gegenwart von Eisenkörnchen von 0,009 bis selbst 0,041 mm Durchmesser ergeben, welche in den meisten Fällen jenen ähnlich waren, die TISSANDIER in dem zu Paris gesammelten Staube gefunden. Über den Ursprung dieser Staube oder Meteorpulver ist vielfach diskutiert worden. Vf. hatte für die von ihm studierten angenommen, daß sie aus Afrika mit starken Südost- oder Südwestwinden kommen, und war besonders durch die gleichmäßig mikroskopische und chemische Zusammensetzung all dieser Staube, welche auf einen gemeinschaftlichen Ursprung hinwies, in seiner Ansicht bestärkt. Unlängst hatte er nun Gelegenheit, Staub, der von ANGOT direkt in der Sahara gesammelt worden war, untersuchen zu lassen, und eine direkte Vergleichung mit dem Meteorstaub anzustellen. Die von Maccagno, der auch die früheren Analysen ausgeführt hatte, angestellte Untersuchung ergab nun folgendes.

Der Staub ist von rötlich gelber Farbe wie der Sirokkostaub; er besteht aus größeren Kieselkalkelementen und sehr feinen in Wasser sich suspendierenden Teilchen, die von Winden leicht gehoben werden können. Diese feinsten Teilchen bestehen unter dem Mikroskop aus Kalkcarbonat und Feldspatkrystallen, die auch im Sirokkostaub gefunden wurden; ebenso fanden sich in beiden in gleicher Weise Mineralstoffe von nicht bestimmter

Gestalt, aber organische, pflanzliche Körper wurden im Saharastaube seltener angetroffen als in dem anderen. Hingegen zeigten sich sehr reichlich die Körner von Meteoreisen und die Stückchen magnetischen Eisens, welche für den Sirokkostaub als charakteristisch erkannt worden waren.

Die chemische Analyse des Saharasandes ergab Werte, welche den vom Sirokkopulver erhaltenen sehr nahe kamen, wenn man die organische Substanz und die Kieselerde ausnimmt; letztere war vielleicht deshalb in größerer Menge vorhanden, weil die Methode der Trennung durch Schlemmen mit Wasser nicht der Art entspricht, wie der Wind aus dem Saharasande den Staub entführt. Und hierdurch hält es V. f. für erwiesen, daß der in Italien und speziell in Sicilien gesammelte Meteorstaub aus Afrika stamme. (Atti della R. Accad. dei Lincei [3.] 7. 134; Ntf. 16. 175. 5. Mai.)

7. Analytische Chemie.

G. Vortmann, Über die Trennung des Nickels und Kobalts. Wird eine ammoniakalische, Salmiak enthaltende Kobaltlösung mit unterchlorigsaurem Natrium versetzt, so erfolgt schon in der Kälte nach kurzer Zeit vollständige Oxydation, was man daran erkennt, daß die Lösung sich tief rot färbt und auf Zusatz von viel Wasser kein basisches Kobaltsalz mehr niederfällt. Wird die Lösung gekocht, so geht die Oxydation noch schneller vor sich; nach wenigen Minuten nimmt die Lösung eine dunkelrotgelbe Farbe an und enthält nun das Kobalt hauptsächlich als Luteosalz. Verdünnt man nach dem Erkalten mit Wasser und setzt etwas Kalilauge hinzu, so bleibt die Flüssigkeit, falls sie nur Kobalt enthielt, selbst nach mehrtägigem Stehen klar, enthielt sie jedoch etwas Nickel, so scheidet sich dieses nach wenigen Minuten als Oxydulhydrat ab. Es lassen sich auf diese Weise selbst Spuren von Nickel in Kobaltsalzen nachweisen, und umgekehrt kann man auch sehr geringe Mengen Kobalt neben Nickel auffinden. Die ammoniakalische Lösung der Nickelsalze zeigt nämlich eine rein blaue Färbung; sind jedoch gleichzeitig selbst sehr geringe Mengen Kobalt zugegen, so geben diese nach der Behandlung der Lösung mit unterchlorigsaurem Natron in der Kälte eine deutlich rotviolette Färbung; ist diese jedoch nicht recht zu erkennen, und man filtriert, nach dem Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Kalilauge, vom Nickeloxydulhydrat ab, so zeigt das Filtrat eine schwache, gelbe Färbung; bei sehr geringen Mengen von Kobalt ist das Filtrat farblos, es giebt aber beim Erwärmen mit ein wenig Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkobalt. Ist das Filtrat stark rot gefärbt, so erhitzt man es zum Kochen, wobei die Kobaltammoniumverbindung unter Abscheidung von braunem Kobaltoxydulhydrat zerlegt wird. Da Nickeloxydulhydrat selbst bei Gegenwart von Kali- oder Natronlauge von verdünntem Ammoniak spurenweise gelöst wird, so hat man von Anfang an darauf zu achten, keinen zu großen Überschuß von diesem Reagens zuzusetzen, da man sonst bei der Fällung des Nickels mittels Kalilauge die Flüssigkeit allzustark verdünnen müsste, was jedenfalls ein Übelstand wäre. (Monatsh. 4. 1–9. Wien.)

8. Technische Chemie.

R. Kayser, Darstellung von Lustrefarben mittels Carbolsäure. Die zur Verzierung von Gegenständen der Thonwaren- und Glasindustrie vielfach gebräuchlichen Lustrefarben werden zur Zeit in der Weise dargestellt, daß entweder Metallsalze, meist Nitrate, mit Kolophonium zusammengeschmolzen oder in Wasser lösliche Harzseifen mit Metalllösungen versetzt werden, bei welch' letzteren Operation sich im Wasser unlösliche Metallresinate bilden, welche getrocknet und gleich wie die durch Zusammenschmelzen gewonnenen Metallharze alsdann in Terpentinöl, Lavendelöl, Nitrobenzol oder ähnlichen Lösungsmitteln gelöst werden.

Der eine Darstellungsmodus sowohl wie der andere hat seine Übelstände, deren größter der ist, daß ein sehr erheblicher Teil der Metallsalze ungelöst bleibt und sich beim Auflösen der Harzmasse ungelöst abscheidet und so verloren geht oder doch nur durch umständliche Operationen wieder nutzbar gemacht werden kann. Mit Hilfe der Carbolsäure gelingt es ohne Schwierigkeit, Lustrefarben herzustellen, ohne nennenswerte Ausscheidungen von unlöslichen Metallverbindungen.

Wismullustre. 10 g Wismut werden in Königswasser gelöst und in einer Schale bis zur dünnen Sirupdicke eingedunstet. Nach dem Erkalten setzt man 50 g durch schwaches Erwärmen in warmem Wasser flüssig gemachte Carbolsäure hinzu. Man läßt es einige Stunden stehen, da bei sofortigem Umrühren und Erwärmen eine mit heftigem Aufschäumen verbundene, zu energische Reaktion eintritt. Man rührt alsdann mit einem Glasstabe tüchtig um und erwärmt einige Zeit im Dampfbade, wobei starke Entwicklung von salzsauren Dämpfen stattfindet. Man nimmt die Masse vom Dampfbade, sobald ein

mit dem Glasstabe aus der Schale genommener Tropfen sich klar in Nitrobenzol löst. Ist dieser Punkt erreicht, so löst man das ganze in Nitrobenzol oder in einem Gemische desselben mit Spiköl, und das Präparat ist zum Gebrauche fertig.

Zinnlustre. 10 g Zinn werden in Königswasser gelöst, eingedunstet bis zur dünnen Sirupdicke und alsdann mit 50 g Carbolsäure in gleicher Weise, wie bei dem Wismutlustre angegeben, behandelt; auch die weitere Präparation ist die gleiche wie bei letzterem.

Uranlustre. 15 g salpetersaures Uranoxyd werden mit 40 g reiner Salzsäure übergossen und in Lösung gebracht. Die Lösung wird ebenfalls, wie bei der Darstellung des Wismutlustre angegeben wurde, unter Zusatz von 50 g Carbolsäure weiter behandelt.

Eisenlustre. 15 g Eisenchlorid werden in reiner Salzsäure gelöst, ein etwa zugesetzter Überschuss durch Eindunsten wieder ergänzt, so daß nach dem Erkalten eine Lösung von der Konsistenz eines dünnen Sirups restiert. Letztere wird mit 50 g Carbolsäure versetzt und dann weiter, wie bei Wismut angegeben wurde, behandelt.

In gleicher Weise wie der Eisenlustre lassen sich noch darstellen: Manganlustre aus Manganchlorid, Nickel- und Kobaltlustre aus Nickel- und Kobaltchlorid. Selbstverständlich kann die Verdünnung der erhaltenen Präparate eine beliebige sein, da die ursprüngliche starke Konzentration der Präparate hierfür einen weiten Spielraum läßt. Ferner können die verschiedenen Lustres beliebig miteinander vermischt werden zur Erzeugung von Kombinationslustres. (Mittel. d. bayer. Gewerbemuseums zu Nürnberg; D. Ind.-Ztg. 1883. 167.)

A. Scheurer-Kestner, Notizen über die Sodaindustrie. 1. Verlust bei der Fabrikation nach dem LE BLANC-Verfahren. 2. Gegenwart von Vanadin, Fluor und Phosphor in den Laugen der rohen Soda. 3. Darstellung von kaustischem Natron und Ursachen des Verlustes dabei. 4. Über die vorteilhafte Anwendung des Brennmaterials. 5. Anwendung der Pyrite zur Fabrikation der Schwefelsäure. 6. Bedeutung der Sodafabrikation für die Industrie. (Bull. Par. 39. 409—23. 20. April.)

F. A. Abel und W. A. Deering, Über den Zustand des Kohlenstoffes im Stahl. Es wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt. Zur ersten dienten Stahlscheiben von 2,5" im Durchmesser und 0,01" Dicke. Alle waren von demselben Stücke Metall genommen, einige waren kalt gewalzt, andere gegläht und noch andere gehärtet. Der gesamte Kohlenstoffgehalt betrug im kalt gewalzten Stahle 1,108 p. c., im gehärteten 1,128 und im geglähten 0,924 und 0,860 p. c. Einige von diesen Scheiben waren der Einwirkung einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumdichromat mit fünf Volumprozenten konzentrierter Schwefelsäure unterworfen worden. Hierbei blieb stets ein schwarzer magnetischer Rückstand ungelöst. Dieser Rückstand bestand aus Kohlenstoff und Eisen, und zwar betrug die Menge beider, auf 100 Teile Stahl berechnet, beim kalt gewalzten 1,039 C und 5,871 Fe, beim geglähten 0,83 C und 4,74 Fe, beim gehärteten 0,178 C und 0,70 Fe. Es bleibt also bei der Behandlung mit Chromsäuremischung in der Kälte im kalt gewalzten und geglähten Stahle nahezu der ganze Kohlenstoffgehalt ungelöst, beim gehärteten dagegen nur etwa der sechste Teil desselben. Bei einer zweiten Versuchsreihe haben die Vff. die Einwirkung der Dichromatlösung von verschiedener Konzentration auf Stahlblech von 0,008" Dicke untersucht, welches kalt gewalzt war und 1,144 p. c. Kohlenstoff, 0,166 p. c. Silicium und 0,104 p. c. Mangan enthielt. Es wurden vier Lösungen angewendet. Die erste enthielt ungefähr 10 p. c. Dichromat und 9 p. c. H_2SO_4 ; die zweite war $\frac{1}{8}$ so stark, die dritte etwa $\frac{1}{2}$, die vierte $1\frac{1}{2}$ mal so stark. In allen Fällen wurde ein großer Überschuss der Lösung angewendet. Es blieb ein Rückstand wie zuvor. Bei der Lösung 1 enthielt dieser 1,021 C, bei der Lösung 2 0,969 C, bei der Lösung 3 1,049 C. (Das Atomverhältnis von Eisen zu Kohlenstoff war in diesen drei Fällen: 2,694 Fe:1 C, 2,65 Fe:1 C; 2,867 Fe:1 C); bei der Lösung 4 0,266 C; alles auf 100 Tle. Stahl berechnet. Die Vff. schließen hieraus, daß der Kohlenstoff in dem kalt gewalzten Stahle nicht bloß als mechanische Beimengung, sondern als eine Verbindung mit Eisen von der Formel Fe_2C enthalten ist, welche der Einwirkung einer nicht zu stark wirkenden oxydierenden Lösung widersteht. (Chem. N. 47. 200—1. 27. April.)

James Webster, Neues Verfahren der Aluminiumfabrikation. Alaun wird fein gepulvert, mit Steinkohlenteer gemischt und in einem Ofen gegläht. Hierbei verliert das Gemenge 38 p. c. Wasser und es bleibt ein Rückstand, welcher nur Schwefel, Kali, Thonerde und etwas Eisenoxyd enthält. Diese Masse wird in senkrechten Retorten mit einem Strome von überhitztem Wasserdampf und Luft behandelt und dabei stark gegläht. Das Produkt, welches aus Kali und Thonerde besteht, wird in Wasser gebracht, welches man durch Dampf erhitzt. Das Kali löst sich, während die Thonerde sich am Boden des Gefäßes absetzt. Man dekantiert die Lauge und erhitzt sie zum Sieden; der Niederschlag wird wohl getrocknet; er bildet ein grauweißes feines Pulver, welches nach der Analyse aus 84,10 p. c. Thonerde, 2,68 Zinksulfat, 7,40 Kieselerde, 4,20 Wasser und 1,62 Alkalisalz bestand. Bei neueren Versuchen gelang es, den Prozentgehalt bis 89 zu stei-

gern. Dieses Produkt ist sehr geeignet für die Darstellung von Chloraluminium: man kann in einer Woche eine Tonne reine Thonerde darstellen, d. h. soviel als nötig ist zur Fabrikation von 100 kg Metall. (Bull. Par. 39. 425. 20. April.)

W. Foster, Über das Verhalten des Stickstoffes der Steinkohlen bei der trockenen Destillation, nebst einigen Bemerkungen über die Bestimmung des Stickstoffes in Steinkohlen und Koks. (Journ. Chem. Soc. 43. 105. Febr.; C.-Bl. 1883. 198.)

Kleine Mitteilungen.

Das medizinische Thermometer und seine einheitliche Korrektion für Hospitaler, von J. MARTENSON. (Schluß aus vorig. Nummer).

N	1	2	N	3	4	etc.
43,5	43,3	44,1	43,1	43,0	etc.	etc.
42,1	41,9	42,6	etc.			
40,0	39,8	40,4				
38,3	38,1	38,8				
36,9	36,7	37,4				
	Korrektion	Korrektion				
	= +0,2	= -0,5				

Im obigen Schema bedeutet N Normalthermometer, 1, 2, 3 etc. die zu vergleichenden Instrumente. Wie ersichtlich, weicht Thermometer 1 durchschnittlich um minus 0,2° von der normalen ab; es ist ein gutes Thermometer und erhält die Bezeichnung „Korrektion +0,2“, d. h. beim Gebrauche sind jedesmal zwei Dezimalgrade zuzuzählen.

Thermometer 2 weist nicht so regelmäßige Differenzen auf, +6, 5, 4, 5,5. Es erhält die Durchschnittskorrektion -0,5, und ist deshalb noch immer ein sehr brauchbares Instrument. Solche Differenzen von $\pm \frac{1}{10}^{\circ}$ dürfen für gewöhnlich ignoriert werden. Thermometer mit stark unregelmäßigen Differenzen, wie etwa 7, 5, 3, 0, 1 etc. müssen für jeden Grad eine Korrektion erhalten. Am besten aber, man nimmt sie nicht in Gebrauch. Sie kommen auch nicht allzu häufig vor.

Die größten vom Vf. in einem Satze von 100 Thermometern beobachteten Differenzen waren +1,7° und -1,4°.

Es hat sich als praktisch erwiesen, die Korrektion mittels eines harten Bleistiftes auf das hölzerne Thermometerfuttal einzudrücken. Rote Lackfarbe, ein Kratzerdiamant, sind weitere Hilfsmittel, wenn man genötigt ist, die Korrektion auf dem Thermometer selbst anzubringen. Ebenso erhalten das Thermometer wie sein Futteral dieselbe Nummer aufgetragen.

Noch ein Umstand ist bei der Korrektion wohl zu beachten. Die Verifizierung des Normalthermometers geschieht in der Weise, daß das ganze Instrument, d. h. auch die ganze Länge der Quecksilbersäule, von derselben Temperatur umspült wird, wie das Quecksilbergefaß selbst. Nun aber ist es beim Messen der Temperatur am Körper nicht so, denn hier hat offenbar das Quecksilbergefaß des Thermometers eine andere Temperatur, als seine abstehende Quecksilbersäule. Wie soll nun korrigiert werden? Sollen die medizinischen Thermometer bei der Korrektion nur mit ihren Gefäßen oder aber ganz in das erwärmte Wasser eingetaucht werden?

Sehen wir zu, wie groß denn der Fehler ist, den man bei der Bestimmung der Körpertemperatur begeht. Nach sorgfältigen Untersuchungen von DOHRAND, von dem auch die Mitteilung der nachstehenden Formeln herrührt, beträgt der scheinbare Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers = 0,000 156 9 je 1° C.

Bedeutet nun:

C = Korrektion, zur abgelesenen Temperatur zu addieren,

n = Fadenlänge, ausgedrückt in Graden des Thermometers, d. h. wieviel Grade außerhalb der Wärmequelle befindlich,

T° = Temperatur der Kugel,

t° = Temperatur des Fadens, d. h. der umgebenden Luft,

s = Hg = 0,00016 (für 1569)

so ist:

C = n.s. (T° - t°).

Ein Beispiel hierzu aus der Praxis.

Es seien:

$$T = 42^{\circ},$$

$$t = 18^{\circ},$$

Thermometer versenkt bis 15° , also ist $n = 27^{\circ}$.

$$T - t = 24,$$

somit ist:

$$C = 27 \times 0,00016 \times 24 = 0,10368.$$

Wir finden also statt 42° als wahre Temperatur $42,1^{\circ}$.

Im gegebenen Falle beträgt das zu wenig $0,1^{\circ}$ und wird diese Differenz bei wissenschaftlichen Beobachtungen wohl zu berücksichtigen sein, während sie für gewöhnlich vernachlässigt werden darf und auch wird.

Wenn $T = 38$, $t = 18$, $n = 23$; so ist $C = 0,086$.

Wenn $T = 40$, $t = 17$, $n = 26$; so ist $C = 0,096$.

Die Korrektur der Hospitalthermometer führt Vf. an nicht ganz versenkten Thermometern aus, um dieser Differenz Rechnung zu tragen.

Bei der Korrektur der Maximalthermometer, deren Röhre unten eine Schlinge bildet, verfährt Vf. in der Weise, daß er den Index zuerst hinaufstreift, dann die Ablesung am Quecksilberfaden macht und nachher Index + Trennungsraum hinzuaddiert. Diese sonst sehr bequemen Instrumente empfehlen sich für den allgemeinen Hospitalgebrauch wenig, weil sie nur zu leicht in Unordnung geraten. Eine andere Art Maximalthermometer, bei welcher der ganze Faden, unten abreißend, auf der erstiegenen Höhe liegen bleibt, ist jedenfalls vorzuziehen. Ihre Korrektur ist aber schwieriger und kann nur in der Weise ausgeführt werden, daß man mit niedriger Temperatur anfangend, die Erwärmung des Wassers ganz allmählich während der Ablesung steigert, wozu man aber besonderer Vorrichtung bedarf.

Was die Gestalt und sonstige Einrichtung des medizinischen Thermometers anbelangt, so hat sich seine jetzt übliche Form mit cylindrischem Quecksilbergefäße als sehr praktisch eingebürgert. Es gelten sonderbarer Weise Thermometer mit großen Gefäßen allgemein als „empfindlicher“. Das ist ein Vorurteil. Ein Thermometer mit kleinem Quecksilbergefäße wird immer rascher das Maximum der Körpertemperatur erreichen, als ein solches mit großem Gefäße. Abgesehen von der größeren zu erwärmenden Masse wird die Achselhöhle ein kleines Gefäß offenbar besser und sicherer umschließen, als ein größeres Gefäß. Dem Fabrikanten ist die Anfertigung von Thermometern mit weiten Gefäßen und Röhren leichter; auch braucht hierzu das Quecksilber weniger ängstlich gereinigt zu sein. Die Skala kann aus Papier, Milchglas bestehen, nur müßte sie stets bei jedem vollen Grade auch die zugehörige Ziffer aufweisen und nicht über je 2, 5 oder 5 Grade, was nicht selten vorkommt. Die sonst sauberen Milchglaskalen haben sich im Hospitalgebrauche nicht sehr bewährt, weil sie zu brüchig sind.

Es hat den Vf. die Frage lebhaft beschäftigt, ob das im ganzen doch gebrechliche Quecksilberthermometer nicht durch ein Metallmaximumthermometer kleiner und bequemer Form zu ersetzen sei. Seine eigenen Versuche über Kombination verschiedener Metalle oder von Metall mit Hartgummi hat er als zeitraubend und kostspielig aufgeben müssen, ist aber zur Überzeugung gelangt, daß die Frage sehr wohl zu lösen sei. (Pharm. Ztschr. für Rußl. 22. 177—84.)

Über neue Sprengstoffe, von TRAUZL. Der Vf. bespricht die Nachteile des gewöhnlichen Kieselguhrdynamits und hebt dagegen die Vorzüge der in neuester Zeit in Aufnahme gekommenen Gelatinedynamite hervor, welche aus einer Auflösung von Collodiumwolle in Nitroglycerin (Sprenggelatine) bestehen, die durch schwarzpulverähnliche Zusätze in eine feste Form übergeführt ist.

Die *Sprenggelatine* besitzt eine ungleich größere Sprengwirkung als der Guhrdynamit und dabei eine geringere Gefährlichkeit, namentlich eine hohe Unempfindlichkeit gegen Stöße. Ihre Stabilität wird durch Zusatz von etwas Campher noch bedeutend erhöht. Es explodieren:

Guhrdynamit, langsam von 60°C . erhitzt	bei 180°C .
Guhrdynamit, schnell erhitzt	bei 200°C .
Reine Sprenggelatine von 60°C . erhitzt	bei 240°C .

Sprenggelatine mit 4 p. c. Campher konnte selbst bei $300\text{—}330^{\circ}\text{C}$. nur zum Absprühen, aber nicht zur Explosion gebracht werden.

Natürlich erfordern die Gelatinedynamite eine besonders starke Zündpatrone, bestehend aus 60 p. c. Nitroglycerin und 40 p. c. eines aus Cellulose auf eigentümlichem Wege dargestellten

Nitroproduktes. Die Hoffnungen, welche die Versuche mit Camphersprenggelatine erregten, sind allerdings nicht vollständig realisiert worden, weil sich zeigte, daß dieselbe im gefrorenen Zustande nicht schußsicher ist, was für Kriegssprengzwecke von Nachteil ist. Weitere Versuche haben bereits zu Präparaten geführt, welche auch im gefrorenen Zustande gegen die stärksten mechanischen Impulse und gegen Schuß sicher sind; diese Versuche sind aber noch nicht abgeschlossen.

Zur Beurteilung der relativen Kraft verschiedener Sprengmittel im geschlossenen Raume hat der Vf. einen Apparat konstruiert, bestehend aus einem Bleicylinder, in dessen ausgebohrte Achse eine mit Zündschnur versehene cylindrische Ladung von 25 mm Durchmesser eingeführt wird. Die Endflächen des Cylinders werden mit Bleipropfen geschlossen, das ganze System darauf in eine Schmiedeeisenzwinge gefaßt. Der ganze Explosionseffekt wird im Bleikörper aufgezehrt. Nach jedem Schusse wird der im Bleicylinder gebildete Hohlraum gemessen und das Verhältnis der Hohlräume gestattet einen ziemlich genauen Schluß auf die Sprengkraft des versuchten Explosionsstoffes zu ziehen. Für einige Sprengstoffe war das Verhältnis der Hohlräume das folgende:

Nitroglycerin	1000
Sprenggelatine	1000
Gelatinedynamit	770
Kieselguhrdynamit	700
Knallquecksilber	300

(Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbef. 1883. 10; Chem. Ind. 6. 104.)

Der basische Bessemerprozeß. Derselbe unterscheidet sich vom sauren Prozesse:

1. Durch Anwendung phosphorhaltigen Roheisens, am besten mit 0,50—0,75 Si, 2,00 bis 3,00 P, unter 0,15 S und 0,50—1,00 Mn. Die auf verschiedenen Werken angewandten Roheisensorten haben durchschnittlich nachstehende Zusammensetzung:

	Creusot	Witkowitz	Rhein. Werke	Hörde	Angleur	Bolckow Vaughan	Maximum	Minimum
Si	0,70	1,00	0,80	0,30	1,40	1,00	1,40	0,06
P	2,30	1,60	2,00	1,75	2,00	1,75	3,00	0,96
S	0,20	0,15	0,15	0,15	0,14	1,20	0,30	0,05
Mn	1,50	2,00	1,10	1,00	0,70	0,40	2,25	0,36

Ein zu hoher Phosphorgehalt veranlaßt größeren Verlust, bei seiner Verbrennung werden aber andere Unreinigkeiten vollständiger entfernt. Bei mehr als 1 p. c. Si wird die Schlacke zu sauer. Eine gute Zusammensetzung ist 2—3 P, 2—2,5 Mn, 2,5—3,5 C, S weniger als 0,1, Si weniger als 1 p. c. Der kubische Inhalt eines Ofens zur Produktion von 1 t Roheisen in 24 Std. für den basischen Prozeß ist nur 88—106 Kubikf., für den sauren 141 Kubikf.

2. Durch ein Dolomitfutter. Auf 1 t Stahl gehen etwa 100 Pfd. Dolomit als Steine oder eingestampft, mit 16—20 MgO, 4—6 SiO₂, 3—5 Al₂O₃ und Fe₂O₃. Das Futter hält nicht mehr als 80—100 Hitzten aus. Der gebrannte Dolomit wird mit 20 p. c. Teer gemengt eingestampft: die Düsen erhält man aus gebranntem Dolomit mit 5 p. c. Teer.

3. Durch Kalkzuschläge. Vor dem Einlassen des Roheisens thut man 15—22 p. c., durchschnittlich 18 p. c. glühenden Kalk in die Birne und bläst dann wie gewöhnlich bis zum Verschwinden des Kohlenstoffes, welches durch die Flamme angezeigt wird.

4. Durch das Nachblasen. Man läßt nach dem Verschwinden des Kohlenstoffes den Wind noch 100—300 Sek. blasen, bis das Erscheinen einer braunen Flamme mit einer weißen Schattierung die Entfernung des Phosphors anzeigt. In dieser Periode wird kein Eisen oxydiert, der Phosphor verbrennt und verbindet sich mit Kalk, die letzten Spuren von Silicium werden entfernt und noch zuletzt an 60 p. c. des Schwefels. Durch Probenehmen und Ausplatten der Stahlkörner überzeugt man sich von dem Stande der Entphosphorung.

5. Durch Ersetzung eines Teiles Spiegeleisen durch Ferrosilicium. Bei Anwendung nur von Spiegeleisen wird der Kohlenstoffgehalt zu sehr erhöht, der Kohlenstoff des Spiegeleisens verbindet sich mit dem Sauerstoffe des überblasenen Eisens zu Kohlenoxyd, welches den Phosphor reduziert, und fast alles Mangan geht in den Stahl. BOLCKOW, VAUGHAN & Co. setzen zur Verhütung dieser Übelstände nach dem Blasen 8 p. c. Roheisen mit 2 p. c. Silicium zu, wodurch 0,16 p. c. Silicium ins Bad gelangen, welches zur Absorption des O genügt. Nachdem die Schlacke abgelassen, fügt man Spiegeleisen hinzu, wo sich dann kein Kohlenoxyd bildet, nur Kohlenstoff und Mangan im Stahl bleiben.

Der basische Stahl enthält viel weniger Phosphor (0,04—0,06 p. c.) und Silicium (einige Tausendteile) als der saure. Schwefel ist auf $\frac{1}{6}$ p. c. reduziert. Der basische Stahl kann sehr weich hergestellt werden.

Stahl von Creusot enthielt:

	Basisch	Sauer
C	0,430	0,400
Si	Spur	0,300
Mn	0,760	0,660
P	0,060	0,075
S	0,029	0,040.

Die Kosten des basischen Prozesses in irgend welcher Gegend können nach folgendem beurteilt werden: Verlust 15—16 p. c. vom Roheisen; Kalk 18—20 p. c. davon; Futtermaterial 100 Pfd. per t Stahl; Extraarbeit etwa 5 Cents per t Stahl; Spiegeleisen 5 p. c. mit 12—15 p. c. Mn; hoch silicirtes Bessemerroheisen 5 p. c. Sehr wichtig bei Berechnungen ist der verhältnismäßig wohlfeile Preis des phosphorhaltigen Eisens. (School of mines Quarterly 1883. Nr. 2; B.-H.-Z. 42. 158—59.)

Regenerierung des Chromalauns, von EDUARD DONATH. Die vielen bisher gemachten Vorschläge zur Regenerierung von Chromoxydlösungen, dieser häufigen Abfallsprodukte bei der Darstellung der Teerfarben, lassen bekanntlich noch manches zu wünschen übrig. Folgendes Verfahren dürfte sowohl bezüglich der Einfachheit der Ausführung, als auch hinsichtlich des Kostenpunktes allen billigen Anforderungen entsprechen.

Es beruht auf der Thatsache, daß eine alkalische Lösung von Chromoxyd beim Kochen mit Braunstein vollständig und glatt in Chromat überführt wird. Man braucht deshalb nur die Chromoxyd, resp. Chromalaun haltenden und erforderlichen Falles zu konzentrierenden Lösungen mit Kali- oder Natronlauge bis zur Wiederauflösung des Chromhydrates zu versetzen und mit gemahlenem Braunsteine zu kochen; der Prozeß ist meistens schon in $\frac{1}{4}$ Stunde beendet. Die erhaltene gelbe Lösung, welche neben dem gebildeten Chromat keine anderen fremden Salze als die bereits vorhanden gewesenen enthält, läßt sich leicht durch Abheben trennen, ist für manche technische Zwecke direkt verwendbar und wird auch bei der Darstellung der Chromate selbst keine Schwierigkeiten verursachen.

Die Anwendung der Kalilauge ist der der Natronlauge vorzuziehen; denn obschon der Prozeß in beiden Fällen gleich rasch vor sich geht, wird die nachherige allenfallsige Gewinnung des Kaliumdichromates aus bekannten Gründen eine leichtere und vorteilhaftere sein, als die des gleichen Natriumsalzes.

Schließlich sei noch erwähnt, daß das Prinzip des beschriebenen Verfahrens, nämlich Kochen mit Braunstein in alkalischer Lösung, noch weitere technische Anwendung finden könnte; es wird sich z. B. nach vorläufigen Versuchen durch Kochen der Weißblechabfälle mit Natronlauge und Braunstein eine Entzinnung derselben unter Bildung von zinnsaurem Natron bewerkstelligen lassen. (Pol. J. 248. 72—73.)

Der Nachweis von Salicylsäure in Lösungsmitteln geschieht gewöhnlich durch Schütteln der zu prüfenden Substanz mit Äther, Benzol oder Schwefelkohlenstoff. Diese Methode ist jedoch umständlich und bei Gegenwart von Fett nicht anwendbar. Die folgende einfache und zuverlässige Prüfung basiert auf der Flüchtigkeit der Salicylsäure mit Wasserdämpfen. Ist eine Flüssigkeit, Bier, Wein, Milch u. dergl. zu prüfen, so werden etwa 100 ccm derselben in eine Flasche gebracht, die mit einem LIEBIG'schen Kühler versehen ist und möglichst schnell destilliert. Von dem Destillate werden von Zeit zu Zeit einige Tropfen aufgefangen und mit reinem neutralen Eisenchlorid geprüft; entsteht eine violette Färbung, so ist Salicylsäure vorhanden. Aus verdünnten Lösungen destilliert die Salicylsäure nicht so rasch als aus konzentrierten. Eine Flüssigkeit z. B., die 0,005 p. c. Salicylsäure enthielt, gab in der ersten Hälfte des Destillates eine nur sehr schwache Reaktion, während zwei Tropfen der späteren Portion mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung annahmen. Salicylsäure ist nicht flüchtig mit Alkoholdämpfen und auch nicht in Gegenwart von Tannin; im letzteren Falle, z. B. bei Rotwein, genügt eine Ansäuerung mit Schwefelsäure, um wahrnehmbare Mengen Salicylsäure im Destillate zu erhalten.

Sind nicht flüchtige Substanzen, z. B. Butter, zu prüfen, so wird eine ausreichende Menge in eine Flasche gethan, ein rascher Dampfstrom durchgeleitet und wie oben geprüft. Sind in dem Destillate mittels Eisenchlorid Spuren von Salicylsäure nicht mehr aufzufinden (in 100 ccm Wasser gelöste 0,0005 g geben noch eine intensive Färbung), so wird eine größere Menge des Destillates mit Ammoniak übersättigt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in ein wenig Wasser gelöst und mit Eisenchlorid geprüft; tritt jetzt auch keine violette Färbung ein, so ist keine Salicylsäure zugegen. Zu beachten ist, daß die violette Färbung nicht erhalten wird, wenn freie Säuren, Alkalien oder große Mengen von Salzen zugegen sind. (Amer. Journ. of Pharm. 54. 443; Chem. Ztg. 1882; Arch. Pharm. [3.] 21. 296—97.)

Darstellung von Orcin, von A. WINTHER. (D. P.). Das Orcin läßt sich aus solchen Abkömmlingen des Toluols herstellen, welche zwei in Hydroxyl umwandelbare Gruppen in der Metastellung zum Methyl besitzen.

Zur Herstellung von Orcin aus Metadinitrotoluol wird dieses aus Metadinitroparatoluidin oder Metadinitroorthotoluidin durch Ersatz der Amidogruppe mittels Wasserstoff gewonnen. Zu diesem Zwecke leitet man salpetrige Säure in ein Gemisch der Metadinitrotoluidine mit konzentrierter Salpetersäure oder mit durch gleiche Raumteile Wasser verdünnter Schwefelsäure und trägt die entstandene Lösung allmählich in heißen Alkohol ein. Nach Beendigung der Gasentwicklung scheidet sich auf Zusatz von Wasser das Dinitrotoluol ab, welches durch Destillation mit Wasserdampf und Krystallisation aus Alkohol gereinigt wird. Das Metadinitrotoluol wird durch alkoholisches Schwefelammonium u. dgl. zu Metanitrometatoluidin reduziert, welches durch Wasser gefällt, in Salzsäure gelöst und durch Ammoniak wieder gefällt wird.

Man löst das Metanitrometatoluidin in einer warmen Mischung gleicher Volume Schwefelsäure und Wasser, kühlt ab, wobei sich Sulfat ausscheidet, und fügt eine Lösung von Kaliumnitrit oder salpetriger Säure zu, bis alles Sulfat gelöst ist. Die Lösung der Diazoverbindung wird nach Zusatz von Wasser erwärmt. Durch Krystallisation des sich abcheidenden Öles und des ätherischen Auszuges der Flüssigkeit aus Wasser wird das Metanitrometaoxytoluol rein erhalten. Dieses wird mit Zinn und verdünnter Salzsäure reduziert, das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt, die Lösung zur Trockne verdampft, das rückständige Chlorid des Metaamidometaoxytoluols in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, abgekühlt, mit Kaliumnitrit versetzt, wobei Überschufs zu vermeiden ist, und erwärmt. Aus der Lösung wird das Orcin durch Verdampfen oder mittels Äther gewonnen.

Die Metabromtoluolmetasulfosäure und Metachlortoluolmetasulfosäure können aus Orthoamido- oder Paraamidotoluolmetasulfosäure (die Amidogruppe steht in Ortho- oder Parastellung, die Sulfogruppe in Metastellung zu Methyl) erhalten werden. 1 Mol. Ortho- oder Paratoluidin oder ein Gemenge beider wird mit 1 Mol. konz. Schwefelsäure auf 180—230° erhitzt. Die erhaltene Toluidinsulfosäure wird bei Gegenwart von Wasser durch Brom, resp. Chlor in Bromamidotoluolsulfosäure, resp. in Chloramidotoluolsulfosäure übergeführt. Man läßt am besten 1 Mol. Brom, resp. Chlor auf je 1 Mol. Toluidinsulfosäure einwirken. Die wässrige Lösung wird mit oder ohne Base eingedampft und die Bromamidotoluolsulfosäure oder Chloramidotoluolsulfosäure, resp. deren Salz, wenn erforderlich, durch Krystallisation gereinigt. Aus der freien Säure wird die Amidogruppe durch Umwandlung in Diazoverbindung mittels salpetriger Säure und darauf folgendes Erhitzen mit Alkohol unter Druck entfernt. Die erhaltene Metabromtoluolmetasulfosäure, resp. die Metachlortoluolmetasulfosäure wird alsdann mit kohlensaurem Alkali zur Bildung des Alkalisalzes eingedampft. Dieses wird mit etwa der doppelten Gewichtsmenge festen Natrons oder Kalis oder einer konzentrierten Lösung desselben auf 200—300° erhitzt. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und angesäuert. Aus der Lösung wird das Orcin in bekannter Weise gewonnen.

Durch unvollständige Nitrierung und folgende Bromierung, besser durch Bromierung und darauffolgende Nitrierung von Paraacetoluid oder Orthoacetoluid entstehen Bromnitropara-, resp. Orthoacetoluide, welche sich durch Entfernung der Acetyl- und Amidogruppe in dasselbe Bromnitrotoluol überführen lassen. Durch Reduktion dieses Bromnitrotoluols erhält man das Metabrommetatoluidin. Aus diesem wird das Metabrommetaoxytoluol durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf eine abgekühlte Mischung des Bromtoluidins und etwas verdünnter Schwefelsäure oder einer anderen Säure und Kochen der Lösung mit Wasser dargestellt. Das Metabrommetaoxytoluol scheidet sich hierbei teils als krystallisierbares Öl aus, teils bleibt es in Lösung; es kann durch Destillation mit Wasserdämpfen und Extraktion des Destillates mit Äther gereinigt werden. Bei der Alkalischmelze oder beim Erhitzen mit konzentrierter Alkalilauge liefert es wie die Metabromtoluolmetasulfosäure Orcin.

In bekannter Weise aus Metadibromortho- oder Paratoluidin hergestelltes Metadibromtoluol wird zur Überführung in Orcin mit konzentrierter Alkalilauge in verschlossenen Gefäßen auf 200—300° erhitzt.

Toluolmetadisulfosäure kann aus Amidotoluolmetadisulfosäure erhalten werden. Die letztere ist darstellbar aus Ortho- und Paraamidotoluolmetasulfosäure oder einem Gemenge beider. Zu diesem Zwecke wird Ortho- oder Paraamidotoluolmetasulfosäure mit dem zwei- bis vierfachen Gewichte rauchender Schwefelsäure auf 140—200° erhitzt, bis eine Probe in wenig Wasser sich leicht löst. Anstatt der Toluidinsulfosäure kann auch direkt Ortho- oder Paratoluidin mit einer entsprechend größeren Menge rauchender Schwefelsäure erhitzt werden. Aus der erhaltenen, in Wasser leicht löslichen Masse wird mit Kalk oder Baryt oder deren Carbonaten die Schwefelsäure und alsdann mit Kohlensäure oder Schwefelsäure der überschüssige Kalk oder Baryt entfernt und die Lösung der Sulfosäure zur Trockne verdampft. Der Verdampfungsrückstand wird mit einer kleinen Menge von starkem Alkohol oder Benzol übergossen und mit salpetriger Säure zur Umwandlung in Diazoverbindung behandelt. Diese wird mit absolutem Alkohol am besten unter Druck erhitzt. Die Lösung wird mit kohlensaurem Alkali verdampft. Das erhaltene

Alkalisalz setzt sich durch Schmelzen mit Alkali oder durch Einwirkung von konzentrierter Alkalilauge zwischen 200 und 320° in Orcin um, welches aus der sauren Lösung durch Eindampfen oder Extraktion mit Äther gewonnen werden kann.

In derselben Weise können auch die substituierten Orcine aus den Substitutionsprodukten der beschriebenen Verbindungen dargestellt werden. (Pol. J. 248. 133—35.)

Über das Vorkommen von Koniferin in den verholzten Geweben der Zuckerrübe, von EDM. O. V. LIPPMAHN. Vor einigen Jahren. (80. 205) hat der Vf. nachgewiesen, daß der schon seit langem beobachtete vanilleartige Geruch und Geschmack gewisser Rübenroh-zucker durch einen Gehalt derselben an Vanillin verursacht wird, und fast zu gleicher Zeit hatte auch SCHEIBLER (80. 263) das Auftreten von Vanillin im Rohzucker beobachtet und gleichfalls dessen Identität mit dem aromatischen Prinzip der natürlichen Vanille festgestellt. Die Frage, wie die Entstehung und das Vorkommen dieses Körpers zu erklären sei, mußte damals offen gelassen werden; Vf. glaubte in einigen, in älteren Arbeiten STAMMER's erwähnten Thatsachen einen Hinweis darauf zu erblicken, daß das Vanillin bei der Scheidung des Rüben-saftes durch die Einwirkung des Kalkes auf gewisse lösliche Bestandteile des Rübenzellgewebes gebildet werde.

SCHEIBLER schreibt über diesen Punkt: „Ich vermutete die Muttersubstanz des Vanillins (Koniferin?) namentlich im Mark der Rüben, da gerade die aus Macerationsfabriken, also aus der Verarbeitung sehr pülpereicher Säfte hervorgehenden Zucker den Geruch nach Vanillin zeigten;“ da aber SCHEIBLER aus Rübenmark kein Vanillin zu gewinnen vermochte, wohl aber dasselbe dem mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuerten Rübensafte durch Äther entziehen konnte, so gab er später die obige Ansicht auf und war der Meinung, daß jene Muttersubstanz nicht in dem unlöslichen Rübenmarke, sondern unter den löslichen Nichtzuckerbestandteilen des Saftes zu suchen sei. Die folgenden Zeilen werden zeigen, dass sowohl des Vf's. wie SCHEIBLER's Vermutungen Richtiges enthielten; die Muttersubstanz des Vanillins ist in der That das Koniferin und dieses tritt in der Rübe als löslicher Bestandteil des Zellgewebes auf.

Das *Koniferin*, welches zuerst von HARTIG, später von KUBEL, sowie von TIEMANN und HAARMANN im Kambialsafte aller Nadelhölzer, besonders aber in dem des Fichtenholzes aufgefunden wurde, ist bekanntlich das Glykosid des Koniferylalkohols, welcher bei der Oxydation, ebenso wie das Koniferin selbst, Vanillin liefert; es besitzt die Eigenschaft, in Berührung mit Phenol und konzentrierter Salzsäure, sehr rasch und im Sonnenlichte fast augenblicklich eine intensiv blaue Farbe anzunehmen, welche Erscheinung dem längst bekannten Nachweise von Phenol durch mit Salzsäure befeuchtetes Fichtenholz zu Grunde liegt. Bereits 1867 machte WIESNER in seiner „Technischen Mikroskopie“ darauf aufmerksam, daß das verholzte Zellgewebe der Zuckerrübe eine ähnliche Reaktion zeige; v. HOHNEL (Ber. d. Wien. Akad. 1877) folgte aus der Untersuchung von über hundert Holzarten, welche sämtlich die oben erwähnte Blaufärbung ergaben, daß das Koniferin ein konstanter Begleiter der Holzsubstanz sei, und zum gleichen Schlusse kam auch SINGER (82. 595), welcher auch auf die wahrscheinlich allgemeine Verbreitung des Vanillins im Pflanzenreiche hinwies und die Eigenschaft desselben entdeckte, sämtliche für verholzte Gewebe charakteristische Farbenreaktionen zu zeigen. Keiner dieser Forscher hat jedoch durch Isolierung des Koniferins einen unzweifelhaften Beweis für die erwähnten Behauptungen geliefert.

Da es nun nahe lag, das Koniferin auch als Quelle des in den Produkten der Zuckerfabrikation auftretenden Vanillins zu betrachten, so war Vf. seit dem Erscheinen seiner zu Anfang erwähnten Arbeit fortwährend bemüht, das Vorkommen dieser Substanz in der Rübe nachzuweisen. Bei den diesbezüglichen Versuchen stieß Vf. jedoch auf mannigfaltige Schwierigkeiten; erst nach vielen vergeblichen Bemühungen, auf die er hier nicht weiter eingeht, gelang es, dieselben zu überwinden und auf dem unten beschriebenen Wege das gewünschte Ziel zu erreichen.

Als Rohmaterial diente eine stark verholzte, jedoch zuckerreiche, vollkommen reife Rübe, deren Zellgewebe die Reaktion mit Phenol und Salzsäure in ganz besonderer Stärke zeigte. Etwa 50 Centner dieser Rübe wurden in feinste Schnitzel geschnitten und diese Schnitzel in einem kupfernen Gefäße mit Rückflußkühler partienweise solange mit absolutem Alkohol ausgekocht, bis die alkoholische Flüssigkeit keine Polarisation mehr ergab. Ein drei- bis viermaliges andert-halb bis zweistündiges Kochen erwies sich zur vollständigen und sicheren Erreichung dieses Zweckes notwendig; ein bloß zweimaliges Extrahieren genügte zwar zuweilen, lieferte aber in anderen Fällen Schnitzel, die noch Zucker enthielten.

(Schluß folgt.)

Über das spezifische Gewicht der Schwefelsäure, von G. LUNGE und P. NAEF. Die Vff. geben folgende Tabelle der Volumgewichte der höchst konzentrierten Schwefelsäuren für die Temperatur von 15°, reduziert auf Wasser von 4° und luftleeren Raum. Die mit † versehenen Zahlen sind direkt beobachtet, die übrigen durch Interpolation gefunden:

Prozente H_2SO_4	Reine Säure	Handelssäure von Uetikon	
	Spez. Gewicht	Spez. Gewicht	Baumé
90	1,8185	1,8202	65,1°
†90,20	1,8195	—	—
†90,29	—	1,8219	—
91	1,8241	1,8254	65,4°
†91,48	1,8271	—	—
92	1,8294	1,8306	65,6°
†92,83	1,8334	—	—
93	1,8339	1,8346	65,8°
94	1,8372	1,8374	65,9°
†94,09	—	1,8375	—
†94,84	1,8387	—	—
95	1,8390	1,8397	66,0°
†95,26	—	1,8404	66,0°
†95,97	1,8406	—	—
96	1,8406	—	—
97	1,8410	—	—
†97,70	1,8413	—	—
97,75	—	1,8486*	66,2°
98	1,8412	—	—
†98,39	1,8406**	—	—
†98,66	1,8409***	—	—
99	1,8403	—	—
†99,47	1,8395	—	—
†100,00	1,8384	—	—

(Chem. Ind. 6. 37; Pol. J. 248. 91.)

*Säure von GRIESHEIM, durch direktes Eindampfen im großen dargestellt.

**Dargestellt durch Mischen von gewöhnlicher starker Säure mit Anhydrid haltiger.

***Dargestellt durch direktes Eindampfen von gewöhnlicher starker Säure.

Inhalt: Abel, F. A., und W. A. Deering, Zustand des Kohlenstoffes im Stahl 392. — Bahrmann, R., Amaril und Furfurin 386. — Bessemerprozefs, bas. 395. — Donath, E., Regenerierung des Chromalauns 396. — Fèvre, A., Mononitrosoresorcin 385. — Flight, W., Zwei neue Aluminiumminerale 390. — Foster, W., Verh. des Stickstoffes der Steinkohlen bei der trocknen Destillation 393. — Goldschmiedt, G., und R. Wegscheider, Deriv. des Pyrens 389. — Griffiths, A. B., Beiträge zur Mineralchemie 390. — Jahns, E., Agaricinsäure 389. — Kayser, R., Darst. von Lustrefarben mittels Carbonsäure 391. — Lippmann, Edm. O. v., Vork. von Koniferin in den verholzten Geweben der Zuckerrübe 396. — Lunge, G., und P. Naef, Spez. Gew. der Schwefelsäure 399. — Maccagno, Meteorstaub und Saharasaand 390. — Martenson, J., Mediz. Thermometer 393. — Perkin, W. H., Darst. von Diphenylketonäther 389. — Salicylsäure, Nachw. in Lösungsmitteln 396. — Scheurer-Kestner, A., Sodaindustrie 392. — Shenstone, W. A., Alkaloide der Brechnuß 390. — Silberstein, H., Diazoderivate des symmetr. Tribromanilins 387. — Tacchini, Meteorstaub und Saharasaand 390. — Trauzl, Neue Sprengstoffe 394. — Vortmann, G., Trennung des Nickels und Kobalts 391. — Webster, J., Aluminiumfabrikation 392. — Wegscheider, R., Abkömmlinge der Opiansäure 389. — Winther, A., Darstellung von Orcin 397. — Witt, O. N., und E. P. G. Thomas, Indulgingruppe 389.

ANZEIGEN.

PREISAUFGABE

betr. Kakao und Kakao-Fabrikate.

800 M.

und zwar 500 M. als I. und 300 M. als II. Preis

werden für die besten Monographien über Kakao und Kakaofabrikate, unter Berücksichtigung der analytischen Methoden vom Standpunkte der Nahrungsmittelchemie und der Handelswertbestimmung ausgesetzt.

Die Einsendung muß bis zum 1. Juli 1884 an den unterzeichneten Geschäftsführer des Vereins analyt. Chemiker erfolgen. Auch ist derselbe erbötig, die im Vereinsorgane Repert. der analyt. Chemie 1883 Nr. 11 veröffentlichten näheren Bestimmungen jedem Interessenten auf Verlangen zu übermitteln und weitere Auskunft zu erteilen.

Hannover, 15. Mai 1883.

Der Verein analyt. Chemiker

I. A. des Vorstandes:

Dr. J. Skalweit, Geschäftsführer.

Chemiker, Dr. phil., mit vorzüglichen Referenzen wünscht angemessene Stellung in einer chemischen Fabrik oder einem ähnlichen Unternehmen. Gef. Offerten sub A 8314 befördert die Annoncen-Expedition von Adolf Steiner in Hamburg.

Stellung als **Buchhalter** sucht ein verheiratheter Mann in mittleren Jahren in Chem. Fabrik oder ähnlichem Fache. Derselbe ist in der Lage, event. Caution zu stellen und erbittet sich gef. Offerten sub M. M. 482 an Haassenstein und Vogler in Leipzig.

Sächsl. Bleizuckerfabrik mit 10 M. M. Reinertrag bis 60 M. M. Anzahlung verkäuf. Adr. F. Y. Berlin postl. Postamt 57.

PERGAMENTPAPIER-FABRIK HEINRICH HENNIG, LÖBAU ^{i./s.}

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Hierzu eine litterarische Beilage von Leopold Voss in Hamburg und Leipzig.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

JUL 13 1883

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

E. Mulder, Über eine *thermo-chemische Oxydation in wässriger Lösung durch freien Sauerstoff*. Es ist oft durch Versuche konstatiert, daß die direkten Methoden thermo-chemischer Bestimmungen ebenso wie für andere, im allgemeinen den indirekten vorzuziehen sind. Die Wichtigkeit, den thermischen Wert von $\text{As}_2\text{O}_3\text{Aq. OO}$ ohne Anwendung von acht Konstanten, wie man bis jetzt thun mußte, zu bestimmen, ist evident. Schon seit längerer Zeit beabsichtigt der Vf., sich hierzu des Platinschwarz zu bedienen, welches wahrscheinlich die Fähigkeit besitzt, die arsenige Säure in wässriger Lösung in Arsensäure umzuwandeln. Das Resultat hat diese Voraussetzung endlich bestätigt. Ohne verschiedene vorläufige Versuche zu erwähnen, teilt der Vf. nur das folgende Experiment mit, welches die oben genannte Fähigkeit mit Sicherheit erweist. Zu diesem Zwecke brachte man in ein Glas 3 g Platinschwarz (welches bereits zu den vorläufigen Versuchen benutzt war) und 49,56 g einer Arsensäurelösung. Zehn Gramm dieser Lösung entsprechen 49,7 ccm Jodlösung. Nach einmaligem Umschütteln wurde ein Teil der Lösung filtriert, gewogen und mit der Jodlösung (A) titriert. Nach abermaligem, längere Zeit (etwa 5 Minuten) fortgesetztem Schütteln wiederholte man diese Operationen (B) und endlich, nachdem man einen Strom Sauerstoff hindurch geleitet hatte, nochmals (C.)

Folgendes sind die Resultate:

10 g der Lösung A	erforderten	27,8 ccm Jodlösung
10 g „ B	„	16,6 „ „
10 g „ C	„	6,3 „ „

Die Lösung C gab mit Silbernitrat einen ziegelroten Niederschlag. Es ist sehr wahrscheinlich, daß andere leicht oxydierbare Verbindungen, z. B. schweflige Säure etc., in Berührung mit Platinschwarz gleichfalls in wässriger Lösung oxydiert werden können; vielleicht könnte man diese Oxydationsmethode in gewissen Fällen technisch verwerten. Jedenfalls wird der Vf. sie in thermochemischer Hinsicht weiter verfolgen. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 2. 43–45. Ende Mai.)

3. Anorganische Chemie.

E. Divers und **M. Shimosé**, Über ein *neues Oxyd des Tellurs*. Wenn man die Verbindung von Schwefelsäureanhydrid und Tellur, SO_2Te , welche gleichzeitig durch R. WEBER und die Vff. dargestellt wurde, im Vakuum erhitzt, so zersetzt sie sich zwischen 180–230° unter Entwicklung von schwefeliger Säure und Bildung eines neuen Telluroxydes, TeO . Dieses bildet sich auch in kleiner Menge durch Einwirkung von Wasser auf das Sulfoxyd. Es ist schwarz mit einem Stich ins Braune und nimmt beim Pressen mit einem harten Körper Graphitglanz an. In trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur ist es sehr beständig. Kaliumhydrat wirkt darauf wenig ein; durch Säuren wird es leicht zersetzt. Verbindungen dieses Oxydes konnten nicht erhalten werden. Eine Vergleichung

desselben mit einem Gemenge von Tellur und Tellurdioxyd zeigte ein durchaus verschiedenes Verhalten beider Substanzen. (Chem. News 47. 200—21. 11. [3.] Mai. London, Chem. Soc.)

E. Divers und **M. Shimosé**, *Tellursulfoxyd*. Diese Verbindung wurde von den Vffn. dargestellt, ehe sie von der entsprechenden Mitteilung WEBER's in den Ber. Chem. Ges. Kenntnis hatten. Ihre Resultate stehen auch nicht in vollem Einklange mit denen des genannten Chemikers. Das dazu benutzte Tellur war aus dem Bleikammerschlamm der Kaiserl. Japanesischen Schwefelsäurewerke in Osaka dargestellt worden. Die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf das Tellur geschah in einer zugeschmolzenen Glasröhre. Das dem Sulfoxyd anhaftende Anhydrid wurde durch Erhitzen auf 35° und Auspumpen mit einer Sprengelpumpe beseitigt, wobei eine lange, mit Borax gefüllte Röhre zur Absorption des Trioxydes eingeschaltet wurde. Das Sulfoxyd ist ein amorpher roter Körper, welcher bei 30° ohne zu schmelzen weich wird. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in geschlossenen Röhren unverändert aufbewahren. Wird es im Vakuum auf 90° erhitzt, so ändert sich seine Farbe in Hellbraun; dabei wird kein Gas entwickelt und die Zusammensetzung bleibt unverändert. (Chem. News 47. 221. 11. [3.] Mai. London, Chem. Soc.)

G. Beilby, *Über die Darstellung von Ammoniak aus stickstoffhaltigen Mineralien*. In der vorliegenden Arbeit giebt der Vf. die Resultate, welche er durch Destillation zweier Schiefer erhielt. Der eine war ein Ölschiefer von Midlothian, der andere ein Kohlenschiefer von Ayrshire. Diese Schiefer wurden destilliert: 1. nach dem gewöhnlichen Verfahren bei Dunkelrotglühhitze, 2. bei Rotglühhitze in einem Dampfstrom und 3. bei Rotglühhitze im Dampfstrom und nachträgliche Einwirkung von Dampf auf den Koks bei einer solchen Temperatur, daß die ganze oder ein großer Teil der Kohle unter Entwicklung von Ammoniak beseitigt wurde. Zur Bestimmung des Stickstoffes wurde das Natron-Kalkverfahren angewendet. Die Resultate sind in Pfunden Stickstoff per Ton Kohle angegeben. Nach dem ersten Verfahren erhielt man 2,70 Pfd. N als NH_3 in wässrigem Destillate und 1,20 Pfd. im Koks. Nach dem zweiten Verfahren ging alles Ammoniak aus dem Koks in das Destillat über und 3,9 Pfd. N wurden als NH_3 in dem wässrigen Destillate gefunden. Nach dem dritten Verfahren betrug der N in dem wässrigen Destillate 12,0 Pfd. (Chem. N. 47. 221. 11. [3.] Mai. London, Chem. Soc.)

Th. Thalen, *Über die Spektren des Skandiums, Ytterbiums, Erbiums und Thuliums*. Die Spektren des Skandiums, Ytterbiums und Erbiums werden durch einen Induktionsapparat mit zwei eingeschalteten Leydener Flaschen, dessen Elektroden mit einer Lösung der betreffenden Metallchloride befeuchtet sind, erhalten. Das auffallendste dieser Spektren ist das des Skandiums; es zeigt zahlreiche Linien von mittlerer Intensität in Orange und Indigo, während im Gelb, Grün und Blau eine gewisse Anzahl sehr feiner, aber sehr glänzender Linien auftreten, welche gruppenweise geordnet sind. Der Vf. giebt die Wellenlängen und Intensitäten dieser Linien in tabellarischer Zusammenstellung. Vom Thulium wurde das Absorptions- und Emissionsspektrum untersucht; für jenes benutzte man zwei Nitratlösungen, deren eine an Erbium, deren andere an Thulium reich war. Im Spektrum des Thuliums zeichnen sich zwei Absorptionsbanden durch ihre Breite und Intensität aus. die dunklere derselben liegt zwischen den FRAUNHOFER'schen Linien B und C (ihre Mitte entspricht ungefähr $\lambda = 6840$); die andere findet sich im Blau ($\lambda = 4650$). In dem Emissionsspektrum, zu dessen Darstellung wiederum die beiden Lösungen benutzt wurden, beobachtete man ebenfalls zwei Banden, deren eine breit und sehr glänzend war und mit der dunkleren der Absorptionsbande zusammenfiel. Die andere liegt im Blau ($\lambda = 476^\circ$) und fehlt im Absorptionsspektrum. Von der oben erwähnten Bande ($\lambda = 4650$) zeigt sich hier keine Spur, während sie im Erbiumspektrum bestimmt auftritt. Es ist hiernach zweifelhaft, ob die Absorptionsbande $\lambda = 4650$ dem Thulium zukommt. (Chem. N. 47. 217.)

S. U. Pickering, *Konstitution der Molekularverbindungen. Molekulargewicht des basischen Ferrisulfates*. (Journ. Chem. Soc. 43. 182—85. März; C.-Bl. 1883. 130.)

4. Organische Chemie.

Rudolf Fittig, *Untersuchungen über die ungesättigten Säuren*. 6. Teil (s. 81. 613). In dieser sechsten Fortsetzung seiner Arbeit berichtet der Vf. über folgende Arbeiten:

1. **Leo Gottstein** über zwei neue Caprolactone.
2. **Sidney Young** über ein neues Hepto- und Oktolacton.
3. **Sidney Young** über eine eigentümliche Zersetzung der substituierten Acetyl-essigäther.
4. **Edv. Hjelt**, Lactone aus Allylmalonsäure, Diallylmalonsäure und Diallylessigsäure.

5. **Alexander Beer** über Itamalsäure, Parakonsäure und Akonsäure.
6. **Harry W. Jayne** über das Phenylbutyrolacton und die Phenylparakonsäure.
7. **Rud. Fittig** und **H. W. Jayne** über die Phenylloxypivalinsäure.
8. **Samuel L. Penfield** über die Phenylhomoparakonsäure.
9. **Ludwig Wolff** über das Deltalacton der normalen Capronsäure.
10. **Gustav Ebert**, Beiträge zur Kenntnis des Cumarins.
11. **Rud. Fittig** und **G. Ebert** über die Cumarilsäure.
12. **Eugen Buri** über die Hydropiperinsäure und Piperhydronsäure.
13. **Ernst Erdmann** über die Einwirkung von Schwefelsäure auf die Zimmtsäure in der Wärme. (LIEB. Ann. 216. 26—199. Straßburg.)

L. C. Schwab, *Untersuchungen über die Bildung der zusammengesetzten Äther*. Vor einigen Jahren haben **GULDBERG** und **WAAGE** (Journ. pr. Chem. 19. 69) eine Theorie der chemischen Affinität entwickelt und darin ein Gesetz über die Wechselwirkung chemischer Massen aufgestellt. Sie drücken dies folgendermaßen aus:

„Wenn zwei Stoffe *A* und *B* sich in zwei neue Stoffe *A'* und *B'* umsetzen, so wird die chemische Kraft, mit welcher *A* und *B* gegenseitig aufeinander einwirken, gemessen durch die in der Zeiteinheit gebildete Menge der neuen Stoffe *A'* und *B'*.“

„Die Menge, mit welcher ein bestimmter Stoff in der Volumeinheit des Körpers auftritt, in welchem der chemische Prozess vorgeht, haben wir die aktive Masse des Stoffes genannt.“

„Die chemische Kraft, mit welcher zwei Stoffe *A* und *B* aufeinander einwirken, ist gleich dem Produkte ihrer aktiven Massen, multipliziert mit den Affinitätskoeffizienten.“

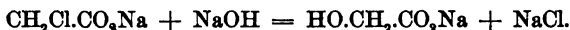
„Unter den Affinitätskoeffizienten wird ein Koeffizient verstanden, der von der chemischen Natur der beiden Stoffe und von der Temperatur abhängt. Werden die aktiven Massen von *A* und *B* mit *p* und *q* bezeichnet, und bezeichnet *k* den Affinitätskoeffizienten, so wird die zwischen *A* und *B* wirkende chemische Kraft durch *kpq* ausgedrückt; dieser Ausdruck repräsentiert demgemäß die Mengen von *A* und *B*, welche in der Zeiteinheit in *A'* und *B'* umgesetzt werden.“

Man gelangt auf grund des folgenden Raisonnements, welches nur von allgemeinen angenommenen Begriffen ausgeht, zu demselben Raisonnement wie **GULDBERG** und **WAAGE**, ohne sich des Ausdrucks der chemischen Masse bedienen zu müssen.

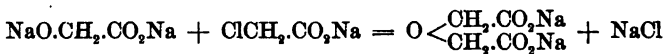
Wenn zwei Körper aufeinander einwirken, so wird die Menge der in der Volumeinheit umgewandelten Substanz proportional der Häufigkeit der Begegnungen zwischen den reagierenden Körpern sein. Man kann als erste Annäherung annehmen, daß diese Häufigkeit von der Menge einer jeden, in der Volumeinheit enthaltenen Substanz (aktive Masse) abhängt. Sie wird also gleich dem Produkte dieser Mengen mit einem bestimmten Koeffizient (Affinitätskoeffizient) sein.

Der Zweck der Untersuchungen des Vf's. war, die Richtigkeit dieses Prinzips zu kontrollieren. Er konnte sich überzeugen, daß die Versuchsergebnisse mit der Theorie nur unter gewissen Bedingungen übereinstimmen; diese realisieren sich, wenn die Gesamtmenge des flüssigen oder gasförmigen Systemes so groß ist, daß der durch die aufeinander wirkenden Substanzen eingenommene Raum vernachlässigt werden kann.

I. *Einwirkung von kaustischem Natron auf Natriumchloracetat in verschiedenen Verdünnungszuständen*. Hierbei bildet sich Natriumglykolat nach der Gleichung:



Bei Gegenwart von viel Wasser entsteht kein Diglykolat, denn das Natriumglykolat des Natriums, welches sich durch Einwirkung von Natron auf Natriumglykolat in konzentrierter Lösung bilden kann und welches dann auf ein neues Molekül des letzteren Salzes nach der Gleichung:



einwirken könnte, wird durch eine größere Menge Wasser zersetzt.

Der Vf. hat die Einwirkung der genannten beiden Körper studiert, indem er abgemessene Mengen davon in Wasser löste, das Gemenge einige Zeit lang in einem zugeschmolzenen Ballon im Wasserbade erhitzte und die am Ende des Versuches frei gebliebene Natronmenge durch Titrieren bestimmte. Die Versuchslösungen enthielten 32, 16, 8, 4 und 2 g Monochloressigsäure im Liter. Die Natronlösung wurde aus Natriumamalgam nach der von **NAPIER** (STAEDEL'S Jahresber. 6. 59) angegebenen Vorschrift bereitet. Beim Mischen der verdünnten Säure mit der Lauge (1 Mol. Säure: 2 Mol. Natron) wurde

mit Eis abgekühlt. Am Ende eines jeden Versuches kühlte man die aus dem Wasserbade genommenen Ballons rasch ab und titrierte sogleich.

Auf Grund ziemlich einfacher Betrachtungen (PFAUNDLER, POGG. Ann. Jubelband) kann man für Reaktionen dieser Art eine Formel aufstellen, welche den Gang der Umwandlung, d. h. das Verhältnis zwischen der Menge der umgewandelten Substanz und der Dauer der chemischen Einwirkung ausdrückt. Zu diesem Zwecke braucht man nur anzunehmen, daß die Chance einer Substanzumwandlung proportional der Chance einer Begegnung der Moleküle ist. Wenn in einem Volum V von den beiden Substanzen A und B , resp. P und Q Moleküle enthalten sind, so hat man in der Volumeinheit $\frac{P}{V}$ und $\frac{Q}{V}$ Moleküle beider Körper. Nimmt man an, daß der von sämtlichen in Wirkung befindlichen Molekülen eingenommene Raum im Vergleich zu dem Gesamtvolum vernachlässigt werden kann, so ist die Chance, daß die Moleküle A und B sich begegnen, für die Volumeinheit gleich dem Produkt der Anzahl der Moleküle A und B , welche darin enthalten sind, also $\frac{P \times Q}{V^2}$. Die Chance der Begegnung für das Volum V ist also:

$$\frac{P \times Q}{V^2} \times V = \frac{P \times Q}{V}.$$

Es wurde angenommen, daß die Chance einer chemischen Umwandlung und demnach die Geschwindigkeit der Reaktion selbst durch diesen Ausdruck bezeichnet wird. Man kann daher das Gesetz für die chemische Umwandlung unter den angegebenen Bedingungen folgendermaßen ausdrücken:

„Die Geschwindigkeit der Reaktion ist proportional dem Produkt der Moleküle der aufeinander wirkenden Substanzen, und umgekehrt proportional dem Volumen, in welchem diese Moleküle verteilt sind.“

Nimmt man nun an, daß das Volum V im Anfang des Versuches 1 Mol. Natriumchloracetat und folglich 1 Mol. Natron und nach einer gewissen Zeit t : r Moleküle Chloracetat und r Moleküle Natron enthält, so erhält man auf Grund des Gesetzes über die Geschwindigkeit der Reaktion die Gleichung:

$$-\frac{dr}{dt} = c \frac{r^2}{V} \dots \dots \dots (1)$$

worin c eine Konstante ist. Der Wert von V kann als unveränderlich angesehen werden; deshalb erhält man durch Integration von Gleichung (1):

$$\frac{1}{r} = \frac{c}{V} t + K \dots \dots \dots (2)$$

für $r=1$ und $t=0$ wird K gleich der Einheit, und die Gleichung (2) nimmt die Form:

$$\frac{1}{r} = \frac{c}{V} t + 1 \text{ oder } \frac{1}{t} \left(\frac{1}{r} - 1 \right) = \frac{c}{V} \dots \dots \dots (3)$$

an.

Da V als unveränderlich angenommen wird, so kann man eine neue Konstante C für den Koeffizienten $\frac{c}{V}$ substituieren, wodurch man erhält:

$$\frac{1}{t} \left(\frac{1}{r} - 1 \right) = C \dots \dots \dots (4)$$

Wenn diese Formel wirklich den Gang der Einwirkung des Natrons auf das Natriumchloracetat ausdrückt, so muß man für C identische Werte erhalten, wenn man in der Formel (4) für t und r Werte substituiert, welche durch unter verschiedenen Bedingungen angestellte Versuche erhalten worden sind. Die folgende Tabelle enthält die Resultate einer solchen Versuchsreihe.

Zusammen- setzung der Versuchs- lösung	Volum des Gemenges	Dauer des Versuches	ccm von $\frac{1}{20}$ Nor- malschwefelsäure zur Sättigung des freigeblichenen Natrons	Menge des nicht umgewandelten Natriumchlor- acetates	$\left(\frac{1}{1 - \frac{1}{2}} \right)$ $\frac{1}{1 - \frac{1}{2}}$ $\frac{1}{1 - \frac{1}{2}}$	$c = CV$
32 g Chlor- essigsäure im Liter	5ccm	0 Min.	33,10	1.—	—	58,23
"	"	4	27,10	0,819	0,5525	
"	"	7	23,45	0,709	0,5863	
"	"	17	16,45	0,497	0,5953	
"	"	25	13,30	0,402	0,5950	
16 g Chlor- essigsäure im Liter	7	0	23,170	1.—	—	49,62
"	"	10	18,875	0,815	0,02270	
"	"	42	11,225	0,484	0,02538	
"	"	63	8,715	0,376	0,02634	46,96
8 g Chlor- essigsäure im Liter	14,,	0	23,17	1.—	—	
"	"	20	18,725	0,808	0,01188	
"	"	60	13,6	0,587	0,01173	
"	"	120	9,675	0,418	0,01160	
4 g Chlor- essigs. i. Liter	30,,	0	24,83	1.—	—	42,40
"	"	42	20,3	0,818	0,00530	
2 g Chlor- essigsäure im Liter	50,,	0	20,7	1.—	—	43,20
"	"	84	16,85	0,814	0,00272	
"	"	343	10,8	0,522	0,00267	
"	"	518	8,6	0,415	0,00272	

Aus der letzten Rubrik ergibt sich:

1. Dafs die Werthe $CV = c$ nicht gleich sind, sondern erhebliche Differenzen zeigen.
2. Dafs diese Werte nach einer gewissen Grenze streben, sobald ein gewisser Verdünnungsgrad der wirkenden Substanzen erreicht ist.

Es folgt also aus den Versuchen des Vf's, dafs die Verdünnung der aktiven Substanzen einen entscheidenden Einflufs auf den Gang der Zersetzung übt, und dafs die Formel (4) den obigen Bedingungen nur in dem Falle genügt, dafs der durch die wirkenden Moleküle eingenommene Raum im Vergleich mit dem Gesamtvolum der Versuchsflüssigkeit vernachlässigt werden kann.

Der Wert von $c = CV$ wird um so gröfser, je konzentrierter die Flüssigkeit ist; es ist evident, dafs durch das Konzentrieren die Chancen für die Begegnung der Moleküle vermehrt werden. Wohl zu beachten ist auch, dafs die Werthe von $c = CV$ erst konstant werden, wenn die aktive Materie einen Grad der Verdünnung erreicht hat, welcher dem entspricht, den sie unter normalen Bedingungen im gasförmigen Zustande annehmen würde (4,2336 g Chloressigsäure im Liter).

II. *Grenze der Ätherifikation in den reciproken Systemen.* Die unter I. mitgeteilten Resultate lassen annehmen, dafs der Einflufs der Verdünnung sich auch bei der Bildung zusammengesetzter Äther aus Alkoholen und Säuren zeigen, und dafs das Gesetz über den Gang der Reaktion nur in dem Falle eine riguröse Anwendung finden werde, wo das Volum der wirkenden Substanzen im Vergleich mit dem Gesamtvolum der Flüssigkeit oder des Gases vernachlässigt werden kann. Dies hat sich für den Hauptpunkt bestätigt.

Bekanntlich hält die Ätherifikation eines Gemenges von Alkohol und Säure bei einer gewissen Grenze an, weil das Wasser einer Ätherifikation widerstrebt. Die bekannten Versuche verschiedener Chemiker, besonders von BERTHELOT, haben gezeigt, dafs innerhalb gewisser Temperaturgrenzen die ätherifizierte Menge für dieselbe Menge Alkohol und Säure immer die gleiche ist, dafs sie aber mit der Zusammensetzung des Gemenges variiert. Die am Ende der Reaktion freigebliche Menge Säure ist um so kleiner, je mehr Alkohol man anwendet, und nähert sich bei sehr grofsen Mengen Alkohol der Grenze Null. BERTHELOT hat über die Art, wie die Grenze von der Menge Alkohol und Säure abhängt, eine Gleichung aufgestellt, wonach bei überschüssigem Alkohol die Menge Z der Säure, welche frei bleibt, in umgekehrtem Verhältnis zu der Gesamtmenge X des Alkohols steht:

$$Z = \frac{K}{X} \quad \dots \dots \dots (5)$$

Diese Gleichung ist empirisch, was auch klar aus den Einschränkungen hervorgeht, welche man bei ihrer Aufstellung hat machen müssen. Ohne diese Einschränkungen ist die Formel ungenau, denn wenn man $K = X$ annimmt, so wird der Wert von $Z = 1$, d. h. die Ätherifikation gleich Null, was in Widerspruch mit der Gleichung steht.

VAN 'T HOFF (Ber. Chem. Ges. 10. 672) hat folgende Formel gegeben:

$$c_1(1-u)(k-u) = c_2u(q+u), \quad \dots \dots \dots (6)$$

in welcher c_1 und c_2 zwei Konstante, k die Menge des Alkohols, q die des Wassers und u die des gebildeten zusammengesetzten Äthers bedeutet, während die Menge der Säure gleich 1 ist. Mit Hilfe dieser Formel kann man aus den Werten c_1 und c_2 in den meisten Fällen die Grenzwerte der Ätherifikation berechnen; die Werte der Koeffizienten müssen aus den Beobachtungen abgeleitet werden. Nach BERTHELOT und PÉAN DE ST. GILLES ist der Grenzwert bei einem Molekül Äthylalkohol und einem Molekül Essigsäure = 86,6 p. c., d. h. $\frac{2}{3}$ beider Körper sind verbunden. In der Gleichung (6) wird $u = \frac{2}{3}$, wenn $k = 1$ und $q = 0$ ist. Substituiert man diese Werte, so erhält man:

$$c_1(1-\frac{2}{3})(1-\frac{2}{3}) = c_2(0+\frac{2}{3})\frac{2}{3} \text{ oder } c_1 = 4c_2 \quad \dots \dots \dots (7)$$

Hiermit erhält man aus der Gleichung (6)

$$4(1-u)(k-u) = u(q+u) \quad \dots \dots \dots (8)$$

Wenn man nun die Versuchsergebnisse mit der Gleichung (8) vergleicht, so findet man eine gewisse Übereinstimmung, allein immerhin eine sehr unvollkommene. Diese Abweichungen verdienen um so mehr Aufmerksamkeit, als sie sich regelmässig wiederholen. Nimmt man z. B. die reciproken Systeme an, so müßte der Wert von u derselbe bleiben, weil der Wert des Produktes $4(1-u)(k-u)$ unverändert bleibt, sobald k und 1 ihren Platz in den Klammern ändern; gleichwohl hat BERTHELOT gefunden, daß dem nicht so ist, und daß der Einfluß eines Überschusses von Säure über den gebildeten Äther viel größer ist, als der eines Überschusses von Alkohol. 5 Mol. Essigsäure, gemischt mit 1 Mol. Alkohol ätherifizierten 96,6 p. c. des letzteren, während 5 Mol. Alkohol und 1 Mol. Säure nur 91,5 p. c. Äther ergaben. Der Vf. erklärt dieses Resultat durch die Thatsache, daß bei den Versuchen von BERTHELOT die gemischten Substanzen sich nicht unter den Bedingungen befunden haben, für welche die Anwendung rigorös gestattet ist. Das Raisonnement, welches zu den Versuchen über die reciproke Einwirkung von Natron und Natriumchloracetat in sehr verdünnten Lösungen geführt hat, ist ebenso auch auf die Ätherifikation anwendbar, und aus diesem Grunde hat der Vf. einige Versuche über die reciproke Wirkung von Alkohol und Essigsäure bei verhältnismässig großer Verdünnung, nämlich in Dampfzustand, angestellt. Da nach den Beobachtungen von BERTHELOT die Ätherifikation gasförmiger Systeme außerordentlich langsam verläuft, so erhitze der Vf. das flüssige Gemenge von Essigsäure und Alkohol auf 200°, bis die Ätherifikationsgrenze erreicht war (ungefähr 24 Stunden). Dann wog er kleine Mengen des Produktes in sehr dünnwandigen Glasröhren ab, schloß diese vor der Lampe mit der Vorsicht, so wenig Luft wie möglich darin zu lassen, und brachte diese Röhren in größere Röhren, welche man mit der Quecksilberpumpe evakuierte und dann vor der Lampe zuschmolz. Die kleinen Röhren wurden hierauf durch Stoß zertrümmert, so daß eine bestimmte Menge Flüssigkeit in einem leeren Raum enthalten war. Das Volum der Röhren war so bemessen, daß 1 g Gemenge einen Raum von 20 ccm in gasförmigem Zustand einnahm, welcher nach BERTHELOT's Angabe vollständig ausreichend ist, um alles bei 200° in Dampf übergehen zu lassen. Endlich erhitze man die Röhren in einem Apparat von CARIUS auf die angegebene Temperatur, bis die Grenze der Ätherifikation erreicht war (ungefähr 80 Stunden).

Der Vf. hat sich versichert, daß die angewendeten Röhren durch die Essigsäure weder in flüssigem, noch in gasförmigem Zustand angegriffen wurden. Auch hat er die Reinheit der Substanzen kontrolliert.

Die am Ende des Versuches freigebliebene Essigsäure wurde durch Titrieren mit $\frac{1}{20}$ Normalbarytwasser bestimmt. In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Versuche des Vf.'s mit denen von BERTHELOT zusammengestellt.

Zusammensetzung des Gemenges	Grenzwert des im flüssigen Zustande gebildeten Athers		Grenzwert des in gasförmigem Zustande gebil- deten Athers	Werte von K
	BERTHELOT	SCHWAB		
1 Mol. $C_2H_4O_2$ + 1 Mol. C_2H_6O	67,3 p. c.	67,2 p. c.	79,9 p. c.	0,0633
1 " + 2 "	82,8	82,3	92,2	0,0912
2 " + 1 "	85,8	85,6	92,6	
1 " + 3 "	88,2	88,4	94,3	0,01266
3 " + 1 "	—	90,5	94,6	

Die Werte von K in der letzten Rubrik sind diejenigen, welche sich durch den Koeffizienten $\frac{c_2}{c_1}$ mit Hilfe der Gleichung (8) berechnen, nämlich:

$$K = \frac{c_2}{c_1} = \frac{(1-u)(k-u)}{u(q+u)} \quad \dots \quad (9)$$

Weil 1 und k sich auf Essigsäure und Alkohol beziehen, und q für die Wassermenge gilt, welche beim Beginn des Versuches hinzugesetzt wurde, die aber in dem vorliegenden Falle gleich Null ist, so nimmt die Gleichung (9) hierdurch die einfachere Form an:

$$K = \frac{(1-u)(k-u)}{u^2} \quad \dots \quad (10)$$

Die Werte von K wurden berechnet, indem man für u die für den gasförmigen Zustand gefundenen Koeffizienten substituierte.

Es folgt aus den Versuchen des Vf.'s, daß die Differenz, welche man zwischen den Grenzwerten der reciproken Systeme in flüssigem Zustand beobachtet, verschwinden, sobald man das Gemenge in Gas verwandelt, und daß für diesen Fall zwischen der Einwirkung der Essigsäure und der des Alkohols keine Differenz besteht. Für die Konstanten der gasförmigen Systeme gilt nicht dasselbe. Man sieht, daß die Werte von K , welche nach der Gleichung (10) identisch sein müßten, es nicht sind. Es ist bemerkenswert, daß sie sich untereinander wie 2:3:4 verhalten, oder wie die Summen der Zahlen, welche die Moleküle der Säuren und des Alkohols angeben ($1+1:1+2:1+3$).

Man kann dieses Resultat vielleicht durch den Umstand erklären, daß bei diesen Versuchen die Verdünnung noch nicht groß genug ist, um den Bedingungen, unter welchen die Formel anwendbar ist, zu genügen. In der That waren bei den Versuchen des Vf.'s 50 g Alkohol im Liter enthalten, während man den normalen Gaszustand erst bei 2 g Alkohol in dem gleichen Volumen erhält. (Fortsetzung folgt.)

Rudolph Gismann, Über das Verhalten des Durols gegen Chromsäure und über Dinitrodurylsäure. Der Vf. erhielt das Durol nach dem Verfahren von JANNASCH als eine weiß spröde, blättrige Krystallmasse von kampferähnlichem Geruch. Schmelzpunkt 80° , Siedepunkt $191-192^\circ$. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung wurde Durylsäure dargestellt, deren Bariumsalz (mit $7H_2O$) und Calciumsalz (mit $2H_2O$) analysiert wurden. Die gleichzeitige Bildung einer zwei- oder mehrbasischen Säure neben der Durylsäure konnte nicht beobachtet werden. Die letztere wurde durch Eintragen in die zehnfache Menge starker Salpetersäure in Dinitrodurylsäure umgewandelt, von der man das Calciumsalz (mit $3H_2O$) und das Bariumsalz (mit $3H_2O$) darstellte. — Endlich erhielt der Vf. Monobromdurol, $C_6HBr(CH_3)_4$, durch Einwirkung der berechneten Menge Brom auf eine durch Eis abgekühlte Lösung von Durol in konzentrierter Essigsäure. Dasselbe krystallisiert in großen perlmutterglänzenden, dünnen Blättern, welche in kaltem Alkohol schwer, in heißem, sowie in Benzol und Äther leicht löslich sind. (LIEB. Ann. 216. 200—211.)

Heinrich Aschenbrandt, Über *p*-Diäthylbenzol. Die Darstellung wurde mit *p*-Dibrombenzol im Anschluß an die von P. JANNASCH ausgeführte Synthese reiner aromatischer Kohlenwasserstoffe ausgeführt. Am besten gelang sie durch Anwendung eines Überschusses von 25 g Dibrombenzol, 50 g Jodäthyl, 15 g Natrium und 20 g Benzol. Das Produkt siedete nach vollständiger Reinigung konstant bei $181-182^\circ$. Durch Erwärmen mit dem vierfachen Gewicht rauchender Schwefelsäure im Wasserbade wurde daraus die *p*-Diäthylbenzolsulfosäure, $C_6H_2(C_2H_5)_2SO_3H$, und von dieser das Cu-, Pb-, K-, Ag-, Am-, Sr-, Ca-, Na-, Hg-, Ni-, Co- und Mg-Salz dargestellt. — Durch Oxydation mit

verbindungen erinnert; unlöslich in Wasser; spez. Gew. 1,018 bei 11°; Siedepunkt 230°. Man erhält diese Verbindung leichter aus Monobromphenyläthyl oxyd, welches man nicht in geschlossenen Gefäßen zu erhitzen braucht; aber hierbei ist die Reaktion weniger einfach; außer dem genannten Körper, welcher durch Substitution von OC_2H_5 für Brom entsteht, bildet sich noch eine beträchtliche Menge eines flüssigen, flüchtigeren, bei 170° siedenden Körpers, welcher vollkommen farblos ist; in Wasser und Kalilauge unlöslich. Derselbe ist eine nicht gesättigte Verbindung, denn er verbindet sich lebhaft mit Brom. Aus seinem ganzen Verhalten läßt sich schließen, daß dieser Körper Oxyphenyläthyl, $\text{CH}_2\text{—CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)$, ist, welches durch Elimination von HBr unter der Einwirkung des kautistischen Kalis entsteht.

Später wird der Vf. Mitteilungen über das Allylphenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—OC}_3\text{H}_7$, machen, welches er dargestellt hat, um daraus die entsprechende Propargylverbindung, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—OC}_3\text{H}_3$, zu gewinnen. Dies ist nicht gelungen, weil die Bromadditionsprodukte dieses Körpers nicht benutzt werden konnten. Die Anwendung der chlorierten und bromierten Haloidäther des Allyls haben bessere Resultate ergeben.

3. *Monobromphenyläthyl oxyd*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—OC}_2\text{H}_4\text{Br}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{—(O—CH}_2\text{—CBr=CH}_2\text{)}$; Monobromallylbromid, $(\text{CH}_2\text{Br—CBr=CH}_2)$; Siedepunkt 142°; reagiert leicht auf Phenolkalium in alkoholischer Lösung, wobei das Monobromallylphenol entsteht. Dieses ist eine vollkommen klare, farblose Flüssigkeit von schwachem Phenolgeruch, bitterem und stechendem Geschmack, unlöslich in Wasser; spez. Gewicht 1,4028 bei 11°; zersetzt sich leicht bei 240°.

4. *Phenylpropargyl oxyd*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{—OC}_3\text{H}_3)$, oder *Propargylphenol*. Dieser Körper entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf die vorige Verbindung. Es ist eine farblose, mit der Zeit sich bräunende Flüssigkeit von schwachem Propargylgeruch und zugleich süßem und stechendem Geschmack; unlöslich in Wasser, spez. Gewicht 1,246 bei 6°; Siedepunkt 200—210°. (C. r. 96. 1233—35. [23.*] April.)

P. Van Romburgh, Über ein *Dinitrodiäthylanilin* und über die Darstellung des *Diäthylamins*. Mischt man Diäthylanilin, welches in konzentrierter Schwefelsäure gelöst ist, mit einem Überschuß von rauchender Salpetersäure, so färbt sich die Masse rot, während die Temperatur ein wenig steigt. Wenn man das Gemenge erhitzt, oder auch schon, wenn man die Mischung der beiden Flüssigkeiten schnell vornimmt, so tritt eine sehr heftige Reaktion ein: es entwickeln sich Gase und salpetrige Dämpfe, und schöne Krystalle einer hellgelb gefärbten Substanz scheiden sich ab. Mit der Untersuchung dieses Produktes ist der Vf. noch beschäftigt.

Überläßt man das Gemenge des Diäthylamins und der rauchenden Salpetersäure einige Stunden lang sich selbst und gießt es nachher in kaltes Wasser, so scheiden sich gelbe Flocken ab, welche nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol schöne, sehr lange, dunkelgelb gefärbte, bei 80° schmelzende Nadeln gaben. Nach Vorversuchen, bei denen die Bedingungen verschieden variiert wurden, kann der Vf. folgende Darstellungsmethode als die beste empfehlen.

1 Volum Diäthylanilin (gewöhnlich 10—15 g) wird in 2 Volumen konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die Lösung nach dem Abkühlen bei gewöhnlicher Temperatur in kleinen Portionen mit 3 Volumen rauchender Salpetersäure (vom spez. Gew. 1,48) versetzt, wobei man das Gefäß durch Einsetzen in kaltes Wasser abkühlt und nach jedesmaligem Zusatz umschüttelt. Die Temperatur steigt etwas, und die Masse färbt sich rot. Nach einer oder zwei Stunden Ruhe gießt man das Ganze in Wasser, wobei sich ein gelber Niederschlag abscheidet, den man filtriert und an der Filterpumpe auswäscht. Das erhaltene Produkt löst sich vollständig in siedendem Alkohol; vor dem Lösen schmilzt es zu einem gelben Öl. Durch Abkühlung dieser Lösung erhält man schöne lange Nadeln, welche das reine Nitroprodukt darstellen. Man kann die Menge der Salpetersäure selbst auf zwei Volume reduzieren und erhält dann das Produkt nicht in gleicher Reinheit als bei Anwendung einer größeren Menge. Nimmt man von der Schwefelsäure nur ein Volum, so tritt eine sehr heftige Reaktion ein, bei welcher sich ein braunes Öl bildet; dasselbe ist der Fall, wenn man Salpetersäure von geringerer Konzentration (z. B. 1,35 spez. Gew.) anwendet. Durch überschüssige, ziemlich verdünnte Salpetersäure wurde ein bei 80° schmelzendes krystallisiertes Produkt erhalten. Die Reaktion ist in einiger Hinsicht der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf Dimethylanilin (K. H. MERTENS) analog. Löst man das Diäthylanilin in seinem 30fachen Gewicht Salpetersäure (1,17 spez. Gew.), so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche sich indes bald färbt. Nach eintägiger Ruhe war noch nichts abgeschieden, nach drei oder vier Tagen sah man ölige Tropfen am Boden sich sammeln. Durch Filtrieren und Verdünnen mit großen Mengen Wasser schieden sich gelbe Flocken ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol lange, bei 80° schmelzende Nadeln gaben. Man erhält gleichfalls das krystallisierte Produkt, wenn man die Flüssigkeit nach eintägiger Ruhe, ohne sie zu schütteln, mit Wasser überschichtet.

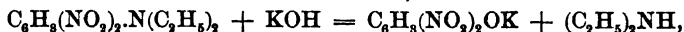
In diesem Falle ist das erhaltene Produkt durch ein bräunliches Öl, welches in den Mutterlaugen bleibt, verunreinigt. Die Menge dieses Öles war für die Untersuchung zu gering. Mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure ist das Reaktionsprodukt unmittelbar rein, und zugleich die Ausbeute sehr gut. Die Analyse ergab Zahlen, welche sehr gut mit der Zusammensetzung des Dinitrodiäthylanilins übereinstimmen.

Das Dinitrodiäthylanilin ist in siedendem Alkohol leicht löslich und schmilzt vorher, worauf es sich in sehr langen, dunkelgelb gefärbten Nadeln abscheidet. Auch in Benzin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigäther und siedendem Äther löst es sich in großer Menge. In Petroleumäther ist es nur wenig, und in Wasser gar nicht löslich. Mit rauchender Salzsäure und konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure giebt es gefärbte Lösungen, aus denen es durch Wasser wieder unverändert abgeschieden wird. Die durch langsames Abdampfen der Benzinlösung erhaltenen Krystalle bestehen aus langen, orangefarbenen und lebhaft glänzenden Prismen.

Erhitzt man das Dinitrodiäthylanilin mit verdünnter Kalilauge (1,08 spez. Gew.), so färbt sich die Lösung dunkel unter Entwicklung von Dämpfen, deren Geruch an Amine erinnert. Bei einem solchen Versuche setzte der Vf. das Sieden der Flüssigkeit solange fort, bis das Dinitrodiäthylanilin fast verschwunden war; das Destillat A wurde gesammelt. Die heiße Lösung hinterließ nach dem Filtrieren einen Rückstand, welcher nach dem Auflösen in siedendem Alkohol sich beim Abkühlen in Form langer Nadeln wieder abscheidet. Dies war noch unverändertes Dinitrodiäthylanilin. Die filtrierte Flüssigkeit lieferte Nadeln eines dunkelbraun gefärbten Kalisalzes. Durch einige Umkrystallisationen aus siedendem Wasser wurde die Lösung heller gefärbt; auf Zusatz von Salzsäure erhielt man einen weißen Niederschlag, welcher nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser weiße Tafeln vom Schmelzpunkt 114° gab. Derselbe scheint demnach α -Dinitrophenol, $C_6H_5(NO_2)_2(OH)$, zu sein, womit auch die Analyse übereinstimmt. Der Vf. hat auch das Bariumsalz dargestellt, welches er in den drei bekannten Modifikationen erhielt.

Das Destillat A besaß eine alkalische Reaktion und eine gelbe Farbe, welche von noch etwas beigemengtem Dinitrophenol herrührte. Nach dem Sättigen mit Salzsäure und Abdampfen zur Trockne erhielt man eine gelbe Masse, welche aus salzsaurem Diäthylamin bestand. Beim Destillieren mit festem Kali giebt dieses Salz reines Diäthylamin, welches mit dem NESSLER'schen Reagens einen weißen Niederschlag bildet und bei $56-57^{\circ}$ siedet. Um sich von der Reinheit des Produktes zu überzeugen, bestimmte der Vf. die Dampfdichte nach der Methode von V. MEYER in Wasserdampf (gef. 2,51 und 2,47; die Theorie für $(C_2H_5)_2NH$ verlangt 2,53). Die Ausbeute war ziemlich gut. 25 g Dinitrodiäthylanilin, welche 12 Stunden lang mit einem halben Liter Kalilauge (1,08 spez. Gew.) erhitzt wurden, gaben mehr als 14 g salzsaures Diäthylamin. Der Vf. glaubt, daß diese Methode vorteilhaft zur Darstellung des Präparates sein dürfte.

Es folgt aus den obigen Versuchen, daß die Reaktion zwischen Dinitrodiäthylanilin und Kaliumhydrat nach folgender Gleichung von statt geht:



und daß ihm die Formel:



zukommt. Die Reaktion ist demnach analog der des Dinitrodimethylanilins, welche von MERTENS studiert wurde; nur in bezug auf die Zeit findet ein kleiner Unterschied statt. Mit Dinitrodimethylanilin vollendet sich die Reaktion nach MERTENS in einer Stunde, welche Angabe vom Vf. bestätigt wurde, indem er 15 g der Substanz mit 30 g KOH und 300 g H_2O erhitzte. 17 g Dinitrodiäthylanilin auf dieselbe Weise behandelt, verlangten mindestens 12 Stunden, bevor die Reaktion vollendet war.

Der Vf. hat das α -Dinitrodiäthylanilin erhalten, indem er Diäthylamin auf α -Dinitrobrombenzol in alkoholischer Lösung einwirken ließ (diese letztere Verbindung wurde nach KÉKULÉ durch Erhitzen von Brombenzol mit einem Gemenge von rauchender Schwefel- und Salpetersäure dargestellt). Mischt man obige Substanzen, so erhält man eine dunkelgelb gefärbte Flüssigkeit, und nach einigen Stunden der Ruhe scheiden sich daraus lange Nadeln ab, welche ganz das Ansehen des Dinitrodiäthylanilins besitzen. Der Schmelzpunkt ist 80° . Wie man aus den Versuchen von CLEMM weiß, giebt das α -Dinitrobrombenzol beim Erhitzen mit Kali α -Dinitrophenol. Es muß ihm also die Formel $C_6H_5Br(NO_2)_2$ zukommen. Aus dieser Synthese ergibt sich die Richtigkeit der obigen Formel.

Dimethylamin mit α -Dinitrobrombenzol behandelt, gab bei 87° schmelzendes α -Dinitrodimethylanilin. LEYMAN hat dasselbe Produkt durch Behandlung von α -Dinitrochlorbenzol mit Trimethylamin erhalten. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 2. 35-40. Ende Mai [24. April]. Leyden.)

Kleine Mitteilungen.

Über das Vorkommen von Koniferin in den verholzten Geweben der Zuckerrübe, von EDMUND O. v. LIPPMAHN. (Schluß aus vor. Nr.) Nachdem hierauf der Alkohol abgezogen war (jedes Pressen oder Quetschen ist unbedingt zu vermeiden) und die Schnitzel sich vollkommen erkaltet zeigten, wurden sie unter öfterem langsamem Umrühren zwei- bis dreimal je einen Tag mit kaltem Wasser stehen gelassen; da das Koniferin in starkem Alkohol sowie in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich ist, so war zu erwarten, daß es seiner Hauptmenge nach in dem nun vom weitaus größten Teile der löslichen Stoffe befreiten Zellgewebe enthalten sein müsse, worauf auch die andauernd starke Färbung des letzteren mit Phenol und Salzsäure hinwies. Die Schnitte wurden deshalb nun mit siedendem Wasser übergossen und stark aufgekocht; da heißes Wasser das Koniferin leicht löst, so glaubte Vf., dasselbe ohne Schwierigkeit in den Extrakt überführen und den Fortgang der Auflösung mittels der Phenolreaktion am Zellgewebe verfolgen zu können. Merkwürdigerweise leistet aber das Koniferin dem Lösungsmittel einen sehr bedeutenden Widerstand, wie dies inzwischen auch SINGER in seiner oben erwähnten Arbeit fand, und man muß nicht nur Stunden, sondern viele Tage und selbst wochenlang kochen, bis das Zellgewebe keine oder nur mehr eine schwache Reaktion giebt. Diesen Punkt abzuwarten, erweist sich jedoch nicht als zweckmäßig, weil die Schnitzel während der langen Kochdauer stark aufquellen, teilweise selbst zerfallen und an das Wasser schleimige und gummöse Substanzen abgeben, die später grobe und, falls sie in beträchtlicher Menge vorhanden sind, unüberwindliche Schwierigkeiten verursachen. Sobald sich daher obige Erscheinungen bemerkbar machen, was je nach der Natur der in Arbeit genommenen Rüben verschieden lange dauert, stellt man das Kochen ein, preßt die in ein Tuch eingeschlagenen Schnitte vorsichtig aus, vereinigt die Filtrate, die vollkommen klar sein müssen und in der Regel nur schwach gefärbt sind, und kocht dieselben ein; wenn die Hauptmenge des Wassers verjagt ist, versetzt man die Lösung mit etwas Bleizucker und, falls dieser keine oder (wie zumeist) nur eine schwache Fällung liefert, das Filtrat mit Bleiessig und etwas Ammoniak, welche Reagenzien das Koniferin in wässriger Lösung nicht fällen. Mittels dieser auch von TIEMANN und HAARMANN bei ihren Untersuchungen angewandten Methode läßt sich die Lösung leicht reinigen und klären; es ist aber wesentlich, daß der Zusatz des Bleiessigs nur in kleinen Anteilen und mit der größten Vorsicht geschehe, weil der anfängliche Niederschlag Gummistoffe enthält, die sich im Überschuß des Fällungsmittels wieder auflösen und dann nicht mehr zu entfernen sind. Eine Regel läßt sich hierbei nicht aufstellen, doch ist es bei genauer Beobachtung nicht schwer, den richtigen Punkt zu treffen. Man filtriert, nimmt einen etwaigen kleinen Rest von Blei durch Kohlensäure weg und filtriert abermals; giebt dieses Filtrat mit Schwefelwasserstoff noch eine Reaktion auf Blei, so enthält es organische, durch Kohlensäure nicht zerlegbare Bleisalze, und in diesem Falle ist eine weitere Reinigung nicht zu erzielen und jede fernere Arbeit fruchtlos. Anderenfalls dampft man dasselbe vorsichtig zum dicken Sirup ein, wobei Färbung eintritt, und der Geruch nach Vanille sich deutlich bemerkbar macht. Von diesem Sirup erhält man, auch wenn man größere Partien Rüben in Arbeit genommen hat, nur eine ganz geringe Menge. Die eingedickte Masse, die in mehreren kleinen Schälchen wochenlang über konzentrierter Schwefelsäure stand, zeigte keine Neigung zum Festwerden und färbte sich langsam aber sichtlich dunkler, während der Geruch nach Vanille stetig zunahm; als aber nach Ablauf dieser Zeit in jedes Schälchen einige Stückchen reinen, aus Fichtenkambialsaft gewonnenen Koniferins eingeführt wurden, begannen sich nach kurzem Kryställchen abzuschcheiden, und es gelang, eine zwar geringe, aber zur näheren Untersuchung ausreichende Menge derselben rein zu gewinnen. Die durchwegs dunkel gefärbten Krystalle wurden in möglichst wenig heißem Wasser gelöst, die Lösung mit viel Äther versetzt und die ausgefallte Substanz wiederholt derselben Behandlung unterworfen; der letzte Rest der Farbstoffe läßt sich nur mittels Tierkohle entfernen, doch führt die Anwendung derselben einen namhaften Verlust an Material herbei. Die zuletzt aus wässriger Lösung gewonnenen Krystalle bilden weiße, sternförmig geordnete Nadeln von lebhaftem Glanze, die sämtliche Eigenschaften des Koniferins zeigten; insbesondere ergab Phenol und Salzsäure eine prachtvoll blaue, konzentrierte Schwefelsäure eine intensiv rotviolette Färbung, und Eisenchlorid wirkte nicht ein. Die Krystalle schmolzen bei 180° (unkorr.) und ergaben in wasserfreiem Zustande bei der Analyse die Zusammensetzung $C_{16}H_{22}O_6$. In wässriger Lösung erwies sich die Substanz linksdrehend, doch reichte die Menge derselben zu näheren Bestimmungen nicht aus.

Wenn nun nach obigem die Möglichkeit, aus dem verholzten Zellgewebe der Rübe Koniferin zu gewinnen, als erwiesen angesehen werden darf, so ist doch hiemit die eigentliche Herkunft dieses Stoffes nicht klar gestellt. Man wird kaum annehmen können, dass derselbe in größerer Menge schon fertig gebildet im Zellgewebe enthalten sei, wenigstens wäre dann die Schwierigkeit, ihn in die Lösung zu bringen, nicht leicht erklärlich; vielmehr scheint es, daß das Koniferin nur zum kleinsten Teile in freier Form präexistiert, seiner Hauptmenge nach aber erst während

des Kochens aus einem komplizierteren Stoffe (Lignin) abgespalten wird. Da jedoch das Studium dieser Frage in den Arbeitskreis SINGER's eingreift, will Vf. auf dieselbe nicht weiter eingehen.

Für sicher hält Vf. jedoch, daß auch in der Zuckerrübe das Koniferin die Muttersubstanz des Vanillins ist. Bei der Saftgewinnung geht dasselbe in Lösung, und zwar jedenfalls in der größeren Menge, je länger und inniger die Berührung zwischen Wasser und Rübe ist, woraus sich SCHEIBLER's Beobachtung betreffs der Zucker aus Macerationsfabriken leicht erklären läßt. Bei der Behandlung der Rübensäfte mit Kalk wird das Koniferin zersetzt und es spaltet sich Vanillin ab, welches vermutlich zum Teil an Basen gebunden wird; hierauf scheint die Beobachtung zu deuten, daß Äther, selbst aus stark nach Vanille riechenden Rohzuckern, erst nach der Neutralisation mit einer Säure beträchtliche Mengen Vanillin extrahiert. Aber auch beim andauernden Kochen von Koniferinlösungen tritt schon derselbe Zerfall ein und es wird Vanillin gebildet, dessen charakteristischer Geruch unverkennbar hervortritt, während die tieferen Zersetzungsprodukte des Traubenzuckers die Lösung dunkel färben; in der That konnte in sämtlichen Nebenprodukten, die bei der Darstellung des Koniferins entfielen, Vanillin nachgewiesen werden, welches zumeist nur in öligen Tropfen aus der ätherischen, von der Fällung des fast reinen Koniferins herrührenden Lauge, aber auch in feinen Krystallen erhalten wurde. Es kann sein, daß ein ähnlicher Prozeß bereits innerhalb der lebenden Zelle vor sich geht und wäre dann das Vorkommen von freiem Vanillin auch im frischen Rübensafte leicht erklärlich; diesem aber Vanillin zu entziehen, ist dem Vf. wenigstens nur dann gelungen, wenn, wie dies auch SCHEIBLER angibt, vorher stark angesäuert wurde. Da aber in diesem Falle auch die Möglichkeit einer Zersetzung des ursprünglich vorhandenen Glykosides gegeben ist, so bleibt dieser Punkt noch weiterer Aufklärung bedürftig. (Deutsche Zuckerindustrie 1882. 1241; Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Zuck.-Ind. 20. 316 bis 320. April.)

Borax in Kalifornien. In sehr vielen Salzquellen des kalifornischen Küstengebirges findet sich Borax, aber in größeren Mengen kommt er nur an zwei Stellen vor: in Borax-Lake und Hachinhama, beide in unmittelbarer Nähe von Clear-Lake, etwa 80 (engl.) Meilen nördlich von San Francisco.

Borax-Lake ist ein seichter, stark alkalischer Teich ohne Zufluß oder Abfluß, dessen Ausdehnung natürlich nur vom Regenfalle abhängt. Nach ausnahmsweise sehr nasser Witterung hat er etwa $1\frac{1}{2}$ (engl.) Meilen Länge und 8 bis 10 Fuß Tiefe; nach außerordentlich trockenem Wetter enthält er bisweilen gar kein Wasser und der schlammige Boden ist von Salzkrusten bedeckt. Im Durchschnitt hat er eine Länge von $\frac{3}{4}$ (engl.) Meile und 4 Fuß Tiefe und dann enthält sein Wasser 10,77 deg feste Bestandteile in 30 g, 0,039 seines Gewichtes. Diese bestehen aus kohlensaurem Natron 0,618; Chlornatrium 0,204; Borax 0,178.

So reich dieses alkalische Wasser auch an Borax ist, hat man es dennoch noch nicht zur Fabrikation desselben benutzt, während es dazu ganz geeignet wäre. In dem morastigen Boden des Sees fand man gleich bei seiner Entdeckung im Jahre 1856 in erstaunlicher Menge Borax in Krystallen.

Diese in verschiedenen Eisen- und Stahlwerken geprüften Krystalle kommen dem besten raffinierten Borax gleich. Sie sind thatsächlich reines doppeltborsaures Natron mit keiner anderen Verunreinigung, als beim Krystallisieren mechanisch eingeschlossenem Schlamm. Sie entsprechen dem als Tinkal bezeichneten natürlichen Borax anderer Lokalitäten, sind aber von diesem ganz verschieden. Denn solche Krystalle, wie die vom Borax-Lake sind noch nirgends gefunden worden; ihre Entstehungsart und selbst ihr Vorhandensein sind noch dunkle Punkte. (Amer. Journ. of Pharm. 54. 472; Arch. Pharm. [3.] 21. 297—98.)

Verschiedenfarbiger Lack für Weißblech. 30 g krystallisiertes essigsaures Kupferoxyd werden in einer Reibschale zu feinem Pulver gerieben, dasselbe wird auf einem porzellanenen Teller ganz dünn ausgebreitet und einige Tage an einem mäßig warmen Orte aufbewahrt. Nach dieser Zeit haben sich das Krystallwasser und ein großer Teil der Essigsäure des essigsauren Kupferoxydes verflüchtigt. Das zurückgebliebene, hellbraun leichte Pulver wird nun abermals in einer Reibschale mit etwas Terpentinöl abgerieben und hierauf dann unter stetem Umrühren 100 g bis auf 60° R. erwärmter fetter Kopallack hinzugegeben. War das essigsaure Kupferoxyd höchst fein präpariert gewesen, so hat sich dasselbe beim Umrühren nach $\frac{1}{4}$ Stunde größtenteils gelöst. Man füllt den Lack nun in ein Glas und stellt denselben noch einige Tage unter öfterem Umschütteln an einen warmen Ort. Die kleinen Mengen von essigsaurem Kupferoxyd, welche sich jetzt noch abgesetzt haben, werden bei der nächsten Bereitung verwendet. Der dunkelgrüne Lack giebt jedoch, auf Weißblech gestrichen, erst beim vierten oder fünften Anstriche eine schöne grüne, beständige Lüsterfarbe, dagegen genügen schon zwei Anstriche, um durch Erhitzen in einem Trockenschranke oder auf einer egal erwärmten Eisenplatte die verschiedensten Goldfarben auf Weißblech zu erzeugen. Je nach der Dauer der Temperatur erhält man grünlliche, gelbe oder dunkelgelbe Goldfarben, dann Orange und schließlicb rotbraune Nuancen. Die Farben übertreffen an Feuer die mit englischem Goldlack fabrizierten Bleche und haben

noch den Vorzug der Beständigkeit im Lichte. Ist zu dem Polychromlack ein guter Kopallack angewendet worden, so sind auch die damit erzeugten Bleche hämmerbar. Die Bildung der Goldfarben beruht auf der Reduktion des aufgelösten Kupferoxydes zu Kupferoxydul, das in den kleinen Mengen als Goldfarbe in dem Kopallacke löslich ist. Je mehr diese Reduktion durch Wärme befördert wird, je dunkler werden die Farben. Das Gelingen der Goldanstriche hängt vom egalen Auftragen und gleichmäßiger Erwärmung ab. (Deutsche Zuckerindustrie 1882. 1241; Ztschr. d. Ver. f. R.-Z.-Ind. 20. 316—20. April.)

Vernickelung von Zink, von MEIDINGER. Das Gelingen guter galvanischer Niederschläge ist im allgemeinen an drei Bedingungen geknüpft: an die Beschaffenheit der Metalllösung (des Bades), an die Stromstärke, resp. das Verhältnis derselben zur Oberfläche des Pols, welches für die Dicke des Niederschlages in der Zeiteinheit maßgebend ist (Geschwindigkeit der Fällung) und an die oberflächliche Beschaffenheit des Pols, d. h. des Gegenstandes, auf welchen der Niederschlag erfolgt. Ist der Pol aus Metall und soll sich derselbe wie beim Versilbern in untrennbarer Weise mit dem Niederschlage verbinden, so muß seine Oberfläche völlig rein sein, frei von Oxyden und von Fett. Von unreiner Oberfläche läßt sich der Niederschlag ablösen, auf nicht metallischem Stoffe haftet er überhaupt nicht, es sei denn, daß er denselben ganz umschließt.

Eine beachtenswerte Thatsache ist es, daß unter sonst ganz gleichen Bedingungen manche Metalle gewisse Niederschläge schlecht aufnehmen, teils im Hinblick darauf, daß der Niederschlag steifig, pulverig ansetzt, unschöne Farben erhält, teils daß er sich beim späteren Polieren abblättert. So ist Eisen in seinen verschiedenen Formen (Stahl, Schmiedeeisen und Gußeisen), Zink, Blei, Zinn in den Cyanbädern nicht gut zu versilbern und zu vergolden, welche sich für Kupfer und seine Legierungen trefflich eignen und dafür allgemein im Gebrauche sind. Aber auch von den Kupferlegierungen macht das Neusilber mehr Schwierigkeit als das Messing. In den Nickelbädern überzieht sich Kupfer, Messing, Eisen sehr gut, Zink hingegen schlecht. In einigen dieser Fälle wirkt das zu überziehende Metall auf die Lösung selbst direkt etwas ein (so z. B. Zink sowohl auf Silber- wie Nickellösung), und mag dieser Umstand die Beschaffenheit des ganzen Niederschlages beeinflussen; bei Eisen trifft dieses jedoch nicht zu.

Überzieht sich ein Metall nur schlecht in einem Bade, so bedeckt man es zuvor mit einem anderen Metalle, das in dieser Hinsicht bessere Eigenschaften besitzt. So lassen sich Eisen, Zink, Zinn gut versilbern und vergolden, nachdem man sie verkupfert hat, Zink dann ebenfalls vernickeln.

Um den Niederschlag mit dem Körper recht innig zu verbinden, erweist sich in manchen Fällen ein schwaches Amalgamieren der Oberfläche des galvanisch zu überziehenden Metalles besonders zweckdienlich, namentlich bei Herstellung dickerer Überzüge von Silber auf Bestecken. Das Verfahren ist äußerst einfach, indem es ein nur kurze Zeit dauerndes Eintauchen des Gegenstandes in Quecksilberlösung und darauf folgendes Abspülen mit Wasser erfordert. Der Aufwand von Quecksilber hierbei ist verschwindend klein, ja man muß sogar ein starkes Amalgamieren scheuen, da das Metall sonst brüchig wird. Die für diesen Zweck dienliche Quecksilberlösung bereitet man sich mittels käuflichem salpetersaurem Quecksilberoxyd oder Quecksilberchlorid (Sublimat). Die Lösung muß sehr verdünnt sein, etwa 1—5, höchstens 10 g Salz auf 1 l Wasser; dieser Lösung ist etwas Schwefelsäure oder Salzsäure zuzusetzen, bis die Flüssigkeit ganz klar ist. Die stärkere Lösung giebt in gleichen Zeiten mehr Quecksilber ab als die schwächere und ist darauf beim Amalgamieren Rücksicht zu nehmen. Der Praktiker erkennt an der Farbenveränderung den Zeitpunkt, wo genügend Quecksilber ausgeschieden ist. Eisen legiert sich nicht oder nur schlecht mit Quecksilber, deshalb kann es der beschriebenen Behandlung nicht unterzogen werden.

Die in den letzten zehn Jahren zu so außerordentlicher Entwicklung gelangte Vernickelung, welche sich anfangs vorzugsweise auf Eisen beschränkte, hin und wieder auch auf Messing und Neusilber Anwendung fand, ist seit kurzem auch zunehmend für Zink beliebt geworden. Da dieses Metall das Nickel in den gebräuchlichen Bädern nur schlecht annimmt, so ist vorgeschrieben, dasselbe zuvor im Cyanbade zu verkupfern. Es ist dies mit einigen Mifständen verbunden. Die giftigen Cyanbäder sucht man thunlichst zu vermeiden und auf die unumgänglichen Fälle zu beschränken; bei der Vernickelung sind sie sonst nicht gerade nötig, wenn schon für starke Vernickelung auf Eisen eine Kupferzwischenlage zweckmäßig sein soll. Gerade das Kupfer (wie auch Messing-) Cyanbad hat die unangenehme Eigenschaft, nur unter genau einzuhaltenden Bedingungen gut zu wirken; es zersetzt sich auch leicht. Nutzt sich die Vernickelung beim Gebrauche ab, so erscheint die rote Unterlage, was störender wirkt, als wenn das weiße Zink direkt entblößt würde. Man hat auch die Erfahrung gemacht, daß verkupfertes Zink, wenn es in das Nickelbad kam, sofort schwarz wurde und sich nicht weiter überziehen ließ.

Über Amalgamieren des Zinks behufs Vernickelung desselben ist litterarisch bis jetzt nichts bekannt geworden. Von mehreren Seiten auf die Mängel der üblichen Vernickelung aufmerksam gemacht, schien ein Versuch in jener Richtung empfehlenswert. Derselbe fiel befriedigend aus.

Verf. ließ ein. von ihm mit Quecksilber überzogenes Zinkblech in der Vernickelungsanstalt von SCHWED in Karlsruhe vernickeln; das Nickel setzte sich gut an, verband sich vollständig mit dem Zink und gestattete eine gute Politur. Vf. hält es nicht für unwahrscheinlich, daß die in den Handel gelangenden vernickelten Zinkbleche in ähnlicher Weise hergestellt sind. Diese Vermutung stützt sich insbesondere auf eine Eigenschaft dieser Bleche, auf welche den Verf. C. BEUTTENMÜLLER in Bretten, der solche in seiner Blechwarenfabrik vielfach verwendet, aufmerksam machte. Dieselben sind etwas spröde im Vergleich zu dem reinen Zinkbleche. Diese Sprödigkeit kann sich Vf. nur durch die Quecksilberlegierung erklären. Die Legierungen des Quecksilbers mit den festen Metallen, für welche man den besonderen Namen Amalgam anwendet, zeigen die Eigenschaft, daß Quecksilber geringe Mengen der Metalle auflöst und darauf dickflüssig wird; bei größeren Mengen der festen Metalle wird die Legierung starr, aber sehr brüchig, spröde. Dieser Charakter bleibt, aber sich immer mehr abschwächend. Wird ein Metallblech amalgamiert, so hängt es ganz von der Menge des aufgenommenen Quecksilbers ab, von der Tiefe, bis zu welcher es eingedrungen ist, ob eine merkliche Veränderung in der Festigkeit des Metalles erfolgt.

Das Kupfer muß schon lange mit Quecksilber in Berührung sich befinden, bis dieses tief eindringt; bei Zink hingegen geschieht es äußerst rasch. Ein Zinkblech von 1 mm Dicke, gut in Säure gereinigt, braucht man bloß mit metallischem Quecksilber zu übergießen, so daß ein glänzender Spiegel entsteht, um es brüchig zu machen, es verträgt nicht mehr das Biegen. Diese Eigenschaft nimmt das Zink auch mit in seine Legierungen mit Kupfer, so daß Messing und Neusilber dem Quecksilber gegenüber viel empfindlicher sind als Kupfer. Wird Zink in Quecksilberlösung eingetaucht, so hängt es ganz von der Zeit der Einwirkung ab, ob das sich auflagernde Quecksilber bloß auf der Oberfläche bleibt oder tiefer in das Innere des Zinks eindringt. Eine konzentrierte Quecksilberlösung kann nach wenigen Augenblicken ein Zinkblech von 1 mm Dicke brüchig machen.

Die für die Vernickelung des Zinks erforderliche Menge Quecksilber wird einen verschwindenden Einfluß auf dessen Festigkeit ausüben, wenn das Blech dick ist, ist es hingegen dünn, so kann sich wohl ein merklicher Unterschied zeigen, der die Verarbeitung des Zinks erschwert. Ganz besonders wird dann darauf geachtet werden müssen, daß nicht durch lange Einwirkung der Quecksilberlösung zu viel Quecksilber auf das Zink sich niederschlägt. Die gerade ausreichende Menge kann nur der übrigen einfache und rasch auszuführende Versuch ergeben.

Wird ein Metall galvanisch auf ein anderes niedergeschlagen, so kann auch bei unlösbarer Verbindung von einer Legierung keine Rede sein, die Metalle haften lediglich durch Adhäsion aneinander. Somit kann auch der Charakter der beiden Metalle sich nicht ändern; es kann weder ein härteres noch ein sprödes Produkt durch die Galvanisierung entstehen. Wird nun das letztere auch nur in geringem Grade beobachtet, so liegt der Schluß auf Quecksilbergehalt nahe.

Reines Zink und amalgamiertes Zink wirken verschieden auf Nickellösung ein, das erstere färbt sich bald gelb und braun, der Niederschlag läßt sich mit einem Papiere abwischen. Bei Anwendung eines schwachen Stromes überwiegt die chemische Wirkung und man erhält deshalb einen schlechten Niederschlag. Ist der Strom sehr stark, so bedeckt sich das Zink rascher galvanisch mit Nickel, als eine chemische Aktion des Zinks auf die Lösung erfolgen kann und man kann einen guten Niederschlag erhalten. Bei Beobachtung dieser Maßregel ist es allein möglich, Zink direkt zu vernickeln, doch ist dies oft mit Umständen verbunden.

Taucht man amalgamiertes Zink in Nickellösung ein, so beobachtet man erst nach längerer Zeit eine schwache Einwirkung. Das Quecksilber, so wenig es ist, schützt also das Zink gegen die Einwirkung der Flüssigkeit, ähnlich wie das Zink in seiner Legierung mit Kupfer, dem Messing etc. gegen den Angriff verschiedener Flüssigkeiten (Kupfervitriol, Schwefelsäure etc.) geschützt ist. Doch ist in allen diesen Fällen der Schutz kein vollkommener; eine schwache Einwirkung beobachtet man stets nach einiger Zeit. Bei der Vernickelung des Zinks ist aber eine geringe Amalgamierung genügend, um auch bei schwachem Strome einen guten Überzug zu sichern.

Man hat beobachtet, daß manches Neusilber sich schlecht vernickelt; ein vorheriges Amalgamieren dürfte hier vielleicht auch angezeigt sein. (Badische Gewerbe-Ztg.; Ind.-Blätter 20. 130—131.)

Siemens' direkter Eisenprozeß, von JAMES DAVY. Auf den Werken zu Landore und Towcester wird schmiedbares Eisen direkt aus Erz nach SIEMENS' Verfahren nach den neuesten Nachrichten in folgender Weise hergestellt.

Das zu reduzierende Erz wird zu Erbsen- oder höchstens Bohnengröße zerkleinert und mit Kalk oder anderen Flusmitteln in der Menge gemischt, daß Gangart und Zuschlag sich mit nur wenig Eisen zu einer flüssigen Schlacke vereinigen. Eine Charge von etwa 20 Ctr. Erz, 12 Ctr. Glühspan oder Hammerschlag zusammen gemischt mit 6 Ctr. weicher reiner Kohle wird in den vollkommen erhitzten Ofen gebracht. Die Kohle wird zusammen mit dem Erze chargiert; wäh-

rend der ersten Stunde ist wenig Heizgas erforderlich, aber sodann wird für kurze Zeit die Geschwindigkeit des Rotators zugleich mit der Temperatur erhöht. Es erfolgt jetzt eine lebhaft Reaktion; das Eisenoxyd wird zu Oxydoxydul reduziert, dieses beginnt zu schmelzen und wird durch die Kohlenstückchen in Eisen verwandelt, während die Flußmittel mit der kieseligen Gangart des Erzes eine flüssige Schlacke bilden. Man verlangsamt dann wieder die Rotation, das Eisen wird dadurch immer wieder umgewendet und kehrt stets eine neue Oberfläche der erhitzten Wand und der Flamme im Rotator zu. Sobald sich das Metall gesammelt hat, wird die Schlacke, die Schwefel und Phosphor enthält, abgestochen. Die Geschwindigkeit wird nun vergrößert auf eine Umdrehung in fünf Minuten, so daß das Eisen 5—6 Ballen bildet. Diese werden mittels des Dampfhammers oder der Luppenpresse gezängt und zu Stäben ausgewalzt, die in ihrer Qualität den gepudelten nicht nachstehen.

In bezug auf die im Generator verbrauchte Kohle zeigen die Resultate, daß das erreicht ist, was SIEMENS in seinem Vortrage vor der Institution of mechanical engineers im Jahre 1873 als möglich bezeichnete, nämlich 1 t verbrauchter Generatorkohle auf 1 t Eisen. Wenn G. W. MAYNARD der Ansicht ist, daß der direkte Prozeß nur anwendbar sei in Verbindung mit dem Open-hearth-Prozesse, so kann Vf. diese Ansicht nicht teilen; er hat Blooms erhalten, die zu einem sehr guten Handelseisen ausgewalzt werden konnten. Die Analyse ergab 99,1988 Fe; 0,400 Si; 0,150 C; 0,0502 P; eine Spur S und 0,201 Mn; der Bruch war gut.

Über die Beschaffenheit der zum Futter dieser Öfen passenden Ziegel ist viel geschrieben worden. Die Erfahrung hat gelehrt, daß der rotierende Herd eine feuerfeste Auskleidung von 3 $\frac{1}{2}$ Zoll ringsherum haben soll; an den Enden sollen sich einige Bauxit- oder Magnesiaziegel befinden, da dort die Ballen am meisten zur Abnutzung beitragen. Eine Prüfung der zu Landore fabrizierten Magnesiaziegel neben Bauxitziegeln zeigte, daß die Magnesiaziegel die besseren sind. Hierzu kommt noch eine Oxydfütterung von 2 Zoll Dicke, bestehend aus Hammerschlag und Erz.

Von einem so ausgekleideten Rotator glaubt Vf. sagen zu können, daß derselbe wenigstens drei Monate ohne Unterbrechung in Betriebe gehalten werden kann; am Ende einer solchen Periode bedarf allerdings das Futter der Erneuerung, die jedoch in etwa drei Tagen auszuführen ist. Dies in Verbindung mit den geringen Kosten des Verfahrens und der Güte des Produktes läßt das Verfahren als ein durchaus zweckmäßiges erscheinen. Die Resultate sind so, wie man sie nur irgend verlangen kann.

Das Heizgas wird hergestellt in zwei SIEMENS-Generatoren von 8 zu 7 zu 7 Fuß, die hinter den Regeneratoren stehen, und kommt durch einen feuerfesten Kanal direkt in den Ofen. In diesem sind zwei Kammern von 19 Fuß 6 Zoll Höhe, 7 Fuß 6 Zoll Tiefe und 10 Fuß Breite mit feuerfesten Ziegeln in bekannter Weise in schachbrettartigem Aufbaue gefüllt. Diese Regeneratoren sind abwechselnd in Verwendung zur Aufnahme der Abhitze und zur Vorwärmung der Verbrennungsluft. Der Rotator ist 10 Fuß 4 Zoll lang und hat 10 Fuß 4 Zoll inneren Durchmesser; im Futter liegen von vorn nach hinten vier Wasserkühlröhren, die je zwei nach dem Innern des Rotators gehende Einbiegungen haben, die zur Umwendung des Metalles dienen und dasselbe veranlassen, sich zu fünf oder sechs Luppen zusammenzuballen.

Dieses ist eine der größten Verbesserungen, die seit Beginn des Betriebes zu Towcester gemacht sind, und es ist nun keine Gefahr mehr vorhanden, daß die Charge auf dem Futter rutscht, anstatt sich zu überkugeln. Hinten am Ofen ist ein Wasserbehälter vorhanden, der mit der Front durch die vier 1 $\frac{1}{2}$ zölligen Röhren in Verbindung steht und der als Reservoir dient, um die Röhren voll Wasser zu halten und zugleich auch zur Kühlung des Ofenhalses mit beiträgt.

Der Ofen wird auf vier Rollen gedreht, und zwar mit Hülfe eines Getriebes, das in einen Zahnkranz faßt, welcher, aus Segmenten bestehend, mit Hülfe von Winkeln auf dem Ofen befestigt ist.

Der ganze Ofen ruht sodann auf einem Wagen, um für Reparaturzwecke entfernt werden zu können. Die Charge wird mit Hülfe von Elevatoren in einen Trichter gehoben, aus dem nach Beendigung eines Prozesses der Ofen in zehn Minuten umchargiert wird.

Als Betriebsbeispiel werde folgendes angeführt:

In der Zeit vom 22. Mai bis 8. Juli 1882 wurden mit sechsmaliger Unterbrechung, also in sieben Kampagnen, in 200 Chargen bei einer Gesamtchargendauer von 32 Tagen und 21 Stunden 200 t Erz mit 60 t Reduktionskohle und 120 t Hammerschlag bei Aufwand von 227 t Generatorkohle zu 217 t Blooms verarbeitet.

Die Produktionskosten für die Tonne Erz betragen 1 Pfd. Sterl. 12 s. 9 d., und zwar 1 t Erz = 8 s., 12 Ctr. Hammerschlag = 6 d., 1 t Generatorkohle = 7 s., 6 Ctr. Reduktionskohle = 1 s. 6 d., Reparaturkosten etc. 5 s., Löhne 5 s. (Engin. and Min. J. 35. 5; B.- und H.-Ztg. 42. 161.)

Nachweis von Reismehl im Buchweizenmehle, von AUG. LEHN. Etwa 1,0 Mehl wird mit 2,0 konz. Kalilauge und Wasser auf dem Wasserbade bis zur Kleisterbildung erwärmt und dann mit Salzsäure versetzt. Bei Reismehl wird der Kleister gelblich und, mit Salzsäure versetzt, weiß. Bei Buchweizen wird er dunkelgrün und mit Salzsäure behandelt, entsteht eine rote Färbung. Bei der Mischung wird der Kleister stellenweise grün und giebt mit Salzsäure fleischfarbige (rote) Färbung. Die Methode des Auswaschens, resp. Ausknetens giebt gleichfalls gute Resultate, hier bleibt bei Reiszusatz ein deutlich weißer Rückstand. Ebenso gelingt der Nachweis mit Spiritus und HCl. Vf. nahm dazu eine Mischung aus 80,0 Spiritus vini der Pharmakopöe, 20,0 Wasser, 5,0 HCl bestehend. Etwa 2,0 Mehl wurden in einem Reagensglase mit obiger Mischung kalt übergossen und bei Seite gesetzt. Bei Reismehl blieb die Flüssigkeit farblos (auch nach 6 Tagen). Bei Buchweizenmehl wurde die Flüssigkeit bald bräunlich, genau so, wie die Farbe des verwendeten geschälten Buchweizens. Bei der fraglichen Mischung wurde die Flüssigkeit heller gefärbt. (Pharm. Centralh. 24. 130.)

Inhalt: Aschenbrandt, H., p-Diäthylbenzol 407. — Beer, A., Itamalsäure, Parakonsäure und Akonsäure 403. — Beilby, G., Darst. von Ammoniak aus stickstoffhaltigen Mineralien 402. — Burl, E., Hydropiperinsäure und Piperhydronsäure 408. — Borax in Kalifornien 412. — Davy, J., SIEMENS' direkter Eisenprozeß 414. — Divers, E., und M. Shimosé, Neues Oxyd des Tellurs 401; Tellursulfoxyd 402. — Ebert, G., Cumarin 403. — Erdmann, E., Einwirkung von Schwefelsäure auf die Zimmtsäure in der Wärme 403. — Fittig, R., Ungesättigte Säuren 402. — Fittig, R., und G. Ebert, Cumarilsäure 408. — Fittig, R., und H. W. Jayne, Phenylloxypivalinsäure 403. — Gifsmann, R., Verh. des Durois gegen Chromsäure und über Dinitrodurysäure 407. — Gottstein, L., Zwei neue Caprolactone 402. — Henry, L., Phenolabkömmlinge 408. — Hjelt, E., Lactone 402. — Hodgkinson, W. R., und F. E. Matthews, Derivate des Fluorens 408. — Jayne, H. W., Phenylbutyrolacton und die Phenylparakonsäure 403. — Körner, H., p-Normaldipropylbenzol 408. — Lack für Weißblech 412. — Lehn, A., Nachw. von Reismehl im Buchweizenmehle 416. — v. Lippmann, E. O., Konferin in der Zuckerrübe 411. — Meidinger, Vernickelung von Zink 413. — Mulder, E., Thermochem. Oxydation in wässriger Lös. durch freien Sauerstoff 401. — Penfield, S. L., Phenylhomoparakonsäure 403. — Pickering, S. U., Konstit. der Molekularverbb. 402. — Schwab, L. C., Bildung der zusammengesetzten Ather 408. — Thalen, Th., Spektren des Skandiums, Ytterbiums, Erbiums und Thulliums 402. — Van Romburgh, P., Dinitrodiäthylanilin und Darstellung des Diäthylamins 409. — Wolff, L., Deltalacton der normalen Capronsäure 403. — Young, S., Neues Hepto- und Octolacton 402; Eigentümliche Zersetzung der subst. Acetessigäther 402.

ANZEIGEN.

Chemiker, Dr. phil., mit vorzüglichen Referenzen wünscht angemessene Stellung in einer chemischen Fabrik oder einem ähnlichen Unternehmen. Gefl. Offerten sub A 8314 befördert die Annoncen-Expedition von Adolf Steiner in Hamburg.

Stellung als **Buchhalter** sucht ein verheiratheter Mann in mittleren Jahren in Chem. Fabrik oder ähnlichem Fache. Derselbe ist in der Lage, event. Caution zu stellen und erbittet sich gef. Offerten sub M. M. 482 an Haassenstein und Vogler in Leipzig.

PERGAMENTPAPIER-FABRIK HEINRICH HENNIG, LÖBAUⁱ |s.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6-8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

JUL 23 1883

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

L. C. Schwab, *Untersuchungen über die Bildung der zusammengesetzten Äther.* (Forts. aus voriger Nummer).

III. *Über den Gang der Ätherifikation.* Wir verdanken BERTHELOT folgende Gleichung für den Gang der Ätherifikation:

$$l = \left(\frac{K}{l} x + 1 \right) \left(1 - \frac{y}{l} \right), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

in welcher x die Dauer der chemischen Wirkung, y die Menge des nach der Zeit x gebildeten Äthers, K eine von der Natur der Substanzen und der Temperatur abhängige Konstante und l den Grenzwert bedeuten. Um zu sehen, in welcher Weise diese Gleichung mit den Versuchsergebnissen übereinstimmt, kann man daraus eine andere ableiten,

wenn man für l den Wert $\frac{2}{3}$ setzt:

$$K = \frac{2y}{x(2-3y)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

und hiervon den Wert von K berechnet, indem man für x und y die Beobachtungsergebnisse einsetzt. Die folgende Tabelle bezieht sich auf die Versuche, welche BERTHELOT bei 100° ausführte:

Dauer des Versuches	Menge des gebildeten Äthers	Wert von K
4 Stunden	25,8 p. c.	0,1052
5 "	31,0 "	0,1159
9 "	41,2 "	0,1198
15 "	47,4 "	0,1057
32 "	55,7 "	0,1058
60 "	59,0 "	0,0855
83 "	60,6 "	0,0723
150 "	65,0 "	0,1733

Man sieht, daß die Werte von K nicht gleich sind, was sie doch eigentlich sein müßten. Dieses Resultat hat indes nichts Überraschendes, wenn man das Prinzip, auf welches die Formel gegründet ist, in Erwägung zieht; dasselbe wurde von BERTHELOT mit folgenden Worten ausgesprochen:

„Diese Gleichung drückt aus, daß die in jedem Augenblicke gebildete Äthermenge proportional den aktiven Massen ist, welche sich miteinander in Berührung befinden.“

Dies wäre nun in der That der Fall, wenn die Konzentration dieselbe bliebe oder wenn sie keinen Einfluß auf den Gang der Reaktion hätte. Die erste Bedingung ist nicht zulässig, und die zweite steht im Widerspruche mit den von BERTHELOT erhaltenen Versuchsergebnissen.

GULDBERG und WAAGE haben folgende Gleichung für den Gang der Ätherifikation gegeben:

$$K = \frac{1}{t} \log \left(\frac{2u}{2 - \frac{3}{u}} \right), \quad (13)$$

welche für den Fall gilt, daß das Gemenge aus einem Molekül Säure und einem Molekül Alkohol ohne Zusatz von Wasser besteht (t bezeichnet die Dauer der Einwirkung und u die Menge des gebildeten Äthers. Die mit Hilfe dieser Formel berechneten Werte von K zeigen ebenfalls große Differenzen, wie sich aus der folgenden Tabelle ergibt:

Dauer des Versuches	Menge des gebildeten Äthers	Werte von K
4 Stunden	25,8 p. c.	0,03814
5 „	31,0 „	0,03970
9 „	41,2 „	0,03531
15 „	47,4 „	0,02811
32 „	55,7 „	0,02006
60 „	59,0 „	0,01312
83 „	60,6 „	0,01065
150 „	65,0 „	0,00955

(Diese Tabelle ist ebenfalls nach den Versuchen von BERTHELOT berechnet.)

Wie in den vorhergehenden Fällen erklärt Vf. die Abweichung der Werte von K dadurch, daß man den Grad der Verdünnung nicht weit genug getrieben habe. Aus diesem Grunde hat er neue Versuche angestellt, um die Einwirkung der aktiven Substanzen bei einer sehr vorgeschrittenen Verdünnung zu studieren.

Damit die Bedingungen so einfach wie möglich seien, wurden die reagierenden Körper mit Alkohol verdünnt. Das Gemenge (15 ccm bei jedem Versuche) wurde auf 100° erhitzt und enthielt nur 0,6 g Essigsäure in 100 ccm. Berechnet man den Grenzwert der Äthermenge, welche sich in dem Gemenge nach der Formel von VAN'T HOFF bilden kann:

$$u = \frac{2}{3} \left(k + 1 - \sqrt{k^2 - k + 1} \right), \quad (14)$$

so erhält man die Zahl 99,9 p. c. Die Ätherifikation ist deshalb sehr vollständig, sobald die Zeit der Einwirkung genügend lang ist.

Die Zersetzung des Äthers durch Wasser, welches sich bei der Reaktion gebildet hat, wird um so kleiner und deshalb um so eher zu vernachlässigen sein, je größer die Menge des zugesetzten Alkohols ist. Man hat demnach nur eine Reaktion, nämlich die des Alkohols in Rechnung zu ziehen. Weil die Säuremoleküle stets Alkoholmoleküle finden, mit denen sie sich umsetzen können, so wird die Menge des entstandenen Äthers in einem gegebenen Zeitpunkte proportional der freigebliebenen Essigsäure sein. Hat man bei Beginn des Versuches 1 Mol. Essigsäure und befinden sich nach Ablauf der Zeit x t Moleküle in Verbindung, so hat man:

$$dx = c (1 - x) dt, \quad (15)$$

eine Gleichung, in welcher c eine Konstante ist. Durch Integrieren erhält man:

$$c = \frac{1}{t} \log \left(\frac{1}{1 - x} \right) \quad (16)$$

Setzt man für $1 - x$ das Zeichen r und führt an Stelle von c eine andere Konstante ein, so hat man:

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{1}{r} \quad (17)$$

In dieser Gleichung stellt r die Menge der nach der Zeit t freigebliebenen Essigsäure dar.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Versuche und die Werte der Konstanten, welche daraus abgeleitet sind. In der letzten Kolonne findet man die Mengen Barytwasser, welche zur Sättigung der freigebliebenen Säure erforderlich sind, berechnet mit Hilfe einer Konstanten 0,00102, dem Mittelwerte von K aus sechs Beobachtungen. Die beiden ersten Werte für K wurden verworfen, weil sie durch einen Fehler beim Titrieren beeinträchtigt waren.

Dauer des Versuches	ccm von $\frac{1}{10,29}$ Normalbarytwasser, verbraucht zur Sättigung der freien Säure	Menge der umgewandelten Essigsäure	Werte von K	ccm Barytwasser berechnet, als zur Sättigung nötig mit Hilfe der Konstanten 0,00102
0 Stunden	15,44	0 p. c.	—	—
1 "	15,4	0,26 "	0,00113	15,4
6 "	15,1	2,20 "	0,00161	15,22
18 "	14,8	4,15 "	0,00102	14,8
28 "	14,4	6,74 "	0,00108	14,46
36 "	14,25	7,71 "	0,00097	14,29
48 "	13,77	10,82 "	0,00103	13,79
61 "	13,35	13,54 "	0,00104	13,38
80 "	12,9	16,45 "	0,00098	12,8

Man sieht, daß die Resultate der Versuche vollständig mit den aus der Formel abgeleiteten übereinstimmen.

IV. Ätherifikation der Fumarsäure und Maleinsäure. MENSCHUTKIN hat die Bildung der zusammengesetzten Äther studiert, um zu entscheiden, ob ein Zusammenhang zwischen der Konstitution der Säuren und der Alkohole einerseits, und der Menge der zusammengesetzten Äther andererseits besteht, welche innerhalb einer bestimmten Zeit unter analogen Bedingungen entstehen können. Zu diesem Zwecke hat er die Anfangsgeschwindigkeiten der Ätherifikation verglichen. Er vermochte zu konstatieren, daß die Alkohole sich verschieden verhalten, je nachdem sie primär, sekundär oder tertiär sind und daß die Säuren ähnliche Differenzen zeigen, welche von dem Platze abhängen, den die Carboxylgruppe CO_2H in dem Molekül einnimmt. Auf Grund fernerer Beobachtungen hat MENSCHUTKIN versucht, die Konstitution der Fumar- und Maleinsäure zu bestimmen. Das Faktum, daß die Ätherifikationsgeschwindigkeit der ersten = 32,69, und die der letzten = 51,45 ist, führt ihn zu der Annahme, daß die Fumarsäure zu denjenigen Säuren gehört, welche die Gruppe CO_2H an das Radikal CH gebundenen enthalten, während die isomere Maleinsäure dieselbe Gruppe in Verbindung mit CH_2 enthält.

Der Verf. bemerkt, daß der von MENSCHUTKIN für die Anfangsgeschwindigkeit gewählte Ausdruck, nämlich daß die Menge Äther, welche sich nach einer Stunde gebildet hat, eine durchaus arbiträre ist und daß man zu anderen Resultaten kommen würde, wenn man zur besseren Vergleichung der beiden Säuren kürzere oder längere Zeiträume wählt. Dies ergibt sich z. B. aus der folgenden Tabelle, wo man nach den Beobachtungen von BERTHELOT für die Essig- und Valeriansäure die Äthermengen findet, welche bei gewöhnlicher Temperatur nach verschiedenen Zeiträumen gebildet worden sind (1 Mol. Säure und 1 Mol. Alkohol).

Dauer des Versuches	Ätherifizierte Essigsäure	Ätherifizierte Valerians.	Verhältnis
22 Tage	14,0 p. c.	3,2 p. c.	4,4
72 "	38,3 "	18,0 "	2,1
128 "	46,8 "	21,8 "	2,1
154 "	48,1 "	22,8 "	2,1
277 "	53,7 "	31,4 "	1,7

Wenn man sich auf die Resultate des ersten Versuches stützen wollte, so müßte man die Valeriansäure für eine tertiäre Säure halten, während sie nach dem vierten Versuche eine sekundäre sein müßte.

Indem der Vf. von denselben Betrachtungen, welche als Grundlage für die Versuche der vorhergehenden Kapitel dienten, ausging, unternahm er es, den Gang der Ätherifikation in einer verdünnten Lösung zu studieren, welche 0,58 g Fumar- oder Maleinsäure in 50 ccm Alkohol bei der Temperatur des siedenden Wassers enthielten. Folgendes sind die Resultate:

Dauer des Versuches	1 ccm von $\frac{1}{11,19}$ Normalbarytwasser zur Sättigung von 7,5 ccm des Gemenges nach dem Erhitzen	
	Fumarsäure	Maleinsäure
0 Stunden	16,8	16,8
8 „	16,3	9,25
12 „	16,1	8,55
25 „	14,2	7,4
45 „	13,4	7,2
100 „	11,6	7,3

Ein Blick auf diese Tabelle zeigt, daß in der ersten Periode die Ätherifikation der Maleinsäure mit einer vierzehnmal so großen Geschwindigkeit als die der Fumarsäure verläuft. Da man argwöhnen konnte, daß diese Thatsache die Folge einer sekundären chemischen Reaktion und in erster Linie vielleicht der Bildung von Maleinsäureanhydrid sein könnte, hat Vf. folgenden Versuch angestellt, welcher klar zeigt, daß dieser Argwohn begründet war.

Eine Glasröhre wurde in einem Winkel von 120° gebogen; in den unteren geschlossenen und schwach geneigten Teil brachte man Maleinsäure und trocknes Chloroform, in den oberen, welcher sich in horizontaler Stellung befindet, Phosphorsäureanhydrid. Nachdem man das Rohr auch an dem oberen Teile geschlossen hatte, erhitze man die Röhre 13 Stunden lang auf 100°.

Das Phosphorsäureanhydrid war nach dem Versuche feucht geworden und das Chloroform hatte eine Substanz gelöst, welche den Charakter des Maleinsäureanhydrids besaß.

Es folgt aus diesen Versuchen von SCHWAB, daß das Studium der Ätherifikation der Maleinsäure ohne Wert für die Erforschung ihrer Konstitution ist. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 2. 46—65.)

L. Legler, Über ein neues Produkt der langsamen Verbrennung des Äthyläthers. Die hierbei entstandene sogen. Lampensäure ist kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch verschiedenartiger Substanzen, unter denen Ameisensäure, Essigsäure, Aldehyd, Acetal und ein besonders scharf riechendes, stark reduzierendes Produkt nachgewiesen worden sind (vergl. 81. 367), welches letztere als Methylaldehyd erkannt wurde. Außerdem ist es dem Vf. gelungen, noch eine andere Verbindung daraus zu isolieren, welche in rhombischen Prismen krystallisiert und dabei den Boden des Krystallisationsgefäßes eisblumenartig überzieht. Die Krystalle lösen sich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform meist unter geringfügiger Zersetzung, die sich durch schwache Gasentwicklung bemerklich macht, und schmelzen bei ungefähr 51°.

Ihre Reaktion ist neutral, wird aber bald sauer. Der Körper verflüchtigt sich zum Teil unter schwachem Knistern schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, wenn auch langsam, so doch stetig; es tritt dabei ein eigentümlicher, erfrischender, nufakernartiger Geruch auf, in welcher Atmosphäre Jodkaliumstärkekleister gebläut wird. Beim Schlage verpufft er nur sehr geringfügig, etwas stärker beim schnellen Erhitzen. Als mittlerer Wert aus fünf Analysen berechnet sich die Formel $C_{11}H_{22}O_{11}$.

Bringt man zu der wässrigen Lösung der Verbindung Alkalien, so entwickelt sich Wasserstoff und gleichzeitig entsteht viel Ameisensäure, wenig Methylaldehyd; bei Zusatz von Ammoniak tritt reichlich Sauerstoff auf, wenig Ameisensäure, viel Methylaldehyd, letzterer wird durch Ammoniak in Hexamethylenamin übergeführt; hingegen bildet sich, sobald man ammoniakalische Bleilösung hinzufügt, neben freiem Sauerstoff Bleihyperoxyd. Bemerkenswert ist, daß, wenn man die Lösung des Körpers mit Ammoniak versetzt hat und hierauf die Flüssigkeit ansäuert, dieselbe ganz die Reaktionen des Wasserstoffhyperoxydes zeigt. Aus Jodkalium scheidet die Lösung sofort Jod aus, namentlich auf Zusatz von Schwefelsäure. Bleioxyd entwickelt merkwürdigerweise aus der Lösung Knallgas,

namentlich in erheblichen Mengen beim schwachen Erwärmen. Die Hyperoxyde des Bleies und Mangans werden unter Gasentwicklung reduziert und gehen als ameisensaure Verbindungen in Lösung. Am beständigsten zeigt sich der Körper Säuren gegenüber, ein geringer Zusatz von Schwefelsäure bewirkt eine größere Haltbarkeit der wässrigen Lösung.

Alle diese Reaktionen lassen noch keinen sicheren Schluss über die Konstitution des neuen Körpers zu. (LIEB. Ann. 217. 381–86.)

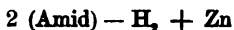
H. Gal, Untersuchungen über die Metallderivate der Amide. Mittel zur Unterscheidung eines Monamides von einem Diamid. In seiner letzten Note (S. 295) hat Vf. gezeigt, daß durch Einwirkung von Zinkäthyl auf ein nicht gesättigtes Amin unter Entwicklung von Äthylwasserstoff das Zink die Stelle des Wasserstoffes in dem Amin einnimmt. Mit Amidon kommt man zu ganz ähnlichen Resultaten, wie folgende Versuche zeigen.

1. *Einwirkung von Zinkäthyl auf die Amide der fetten Reihe.* Läßt man Acetamid oder Butyramid tropfenweise in eine ätherische Lösung von Zinkäthyl fallen, so tritt selbst bei gewöhnlicher Temperatur Reaktion ein. Es entwickelt sich in regelmäßigem Strome ein brennbares Gas (Äthylwasserstoff) und es bleibt ein in Äther lösliches Pulver zurück, welches Zinkacetamid, resp. Zinkbutyramid ist. Diese beiden Metallderivate zersetzen sich mit Wasser und regenerieren das Amid, während sich Zinkoxyd abscheidet.

2. *Einwirkung von Zinkäthyl auf die aromatischen Amide.* Von diesen wurde nur das Benzamid untersucht, welches sich genau so wie das vorher genannte verhält.

3. *Einwirkung von Zinkäthyl auf die Diamide.* Um diese Untersuchung zu vervollständigen, blieb noch übrig, die Einwirkung des Zinkäthyls auf einige Diamide zu erforschen. Der Vf. wählte hierzu das Carbamid und das Oxamid. Mit Harnstoff reagiert das Zinkäthyl schon in der Kälte; man beobachtet eine reichliche Entwicklung von Zinkäthyl unter Entstehung der Verbindung $\text{CO}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{Zn}$, welche der Vf. *Zinkharnstoff* nennt und welche dem von LIEBIG erhaltenen Silberharnstoff an die Seite gestellt werden muß. Das Oxamid ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung auf Zinkäthyl; erwärmt man aber, so entwickelt sich Äthylwasserstoff und das Metallderivat $\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{Zn}$ bildet sich. Diese aus den Diamiden entstehenden Derivate werden gleichfalls durch Wasser zerstört.

Aus dem Vorhergehenden folgt, daß, wenn man Zinkäthyl auf ein nicht gesättigtes Monamid einwirken läßt, ein Metallderivat von der Zusammensetzung

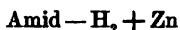


entsteht.

Dieses spaltet sich mit Wasser nach der folgenden Gleichung:

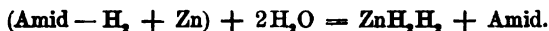


Mit Diamiden bildet sich ein anders zusammengesetztes Produkt; seine Bildung läßt sich durch die allgemeine Formel:



ausdrücken.

Durch Einwirkung von Wasser spaltet es sich dann nach der Gleichung:



Man sieht, daß die Einwirkung des Zinkäthyls auf die Amide verschieden ist, je nachdem man ein Monamid oder Diamid hat. Im ersten Falle wirken zwei Moleküle, im letzten nur eins. Wenn man es daher mit einem Amid von unbekannter Konstitution zu thun hat, so kann die Einwirkung von Zinkäthyl dazu benutzt werden, um die Klasse, der es angehört, zu bestimmen. (C. r. 96. 1315–17. [30.] April.)

C. Friedel, Über die Äther der Phtalsäure. Die Notiz von GRAEBE (Ber. Chem. Ges. 16. 860) veranlaßt den Vf. zu der Bemerkung, daß er vor mehreren Jahren zu ganz denselben Resultaten gekommen ist. Die Phtalsäureäther, welche durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Alkohol, von Salzsäure auf ein Gemenge von Alkohol und Phtalsäure und von Phtalsäureanhydrid auf absoluten Alkohol in der Wärme entstehen, sind identisch. Selbst wenn man diese Verbindung im Vakuum destilliert, um eine Umwandlung durch die Wärme zu vermeiden, so zeigen die erhaltenen Äther ebenfalls keine wahrnehmbare Differenz. (Bull. Par. 39. 562. 5. Juni. Paris, Soc. Chim.)

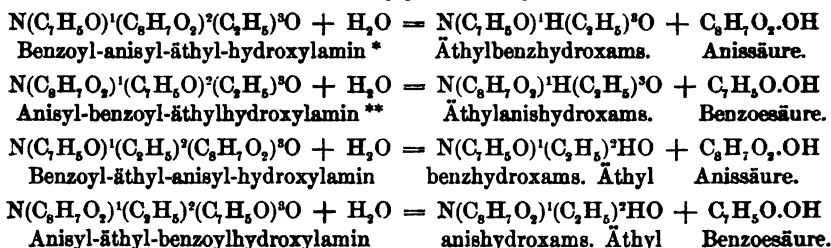
Richard Pieper, Über vier metamere Benzoylanisyläthylhydroxylamine. Die hauptsächlichsten Resultate dieser Untersuchung sind folgende:

Es sind vier durch chemische Reaktionen scharf voneinander verschiedene Benzoylanisyl-äthyl-hydroxylamine darstellbar.

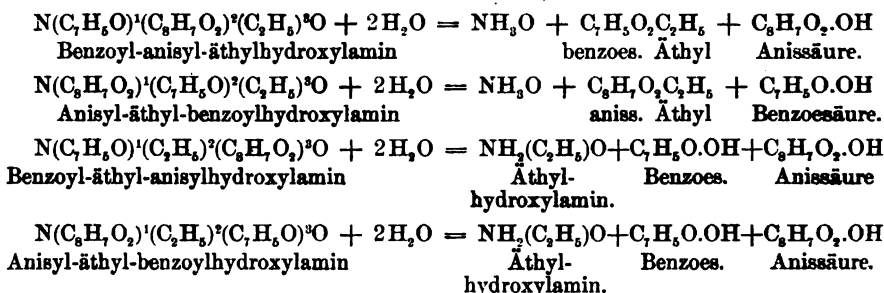
Die Verschiedenheit derselben hängt zusammen mit der Reihenfolge, in welcher die substituierenden Radikale in das Hydroxylamin eingeführt werden.

Folgende Gleichungen, welche das Verhalten bei Zersetzung durch Kalilauge und durch Salzsäure ausdrücken, geben eine gute Übersicht über die Verschiedenheit der vier Verbindungen.

Verhalten gegen Kalilauge.

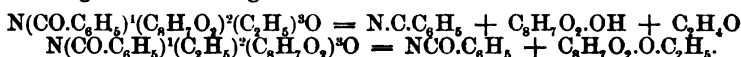


Verhalten gegen Salzsäure.



Benzoyl-äthyl-anisylhydroxylamin liefert bei Zersetzung durch konzentrierte Salzsäure die nämlichen Spaltungsprodukte wie das metamere Anisyl-äthyl-benzoylhydroxylamin. Verschieden voneinander verhalten sich indessen diese beiden Verbindungen, wenn man sie mit verdünnter Salzsäure behandelt; sie liefern dann die nämlichen Spaltungsprodukte, welche auch bei Behandlung mit Kalilauge erhalten werden.

Charakteristisch verschieden ist auch das Verhalten der beiden Verbindungen Benzoylanisyläthylhydroxylamin und Benzoyläthylanisylhydroxylamin bei der Destillation, welche nach folgenden Gleichungen verläuft:



Die Destillation des Anisylbenzoyläthylhydroxylamins ist noch nicht untersucht, diejenige des Anisyläthylbenzoylhydroxylamins verläuft nicht glatt. (LIEB. ANN. 217. 1—24.)

R. S. Dale und **C. Schorlemmer**, Über die *Phenate der Amidobasen*. (Journ. Chem. Soc. 43. 185. März; C.-Bl. 1883. 264.)

A. Longi, *Nachweis von Cyanwasserstoff, Chlornasserstoff, Jodwasserstoff, Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure, Ferrocyanwasserstoffsäure und Ferricyanwasserstoffsäure*. Die zu untersuchende Substanz wird in Wasser gelöst und die Lösung mit Essigsäure angesäuert. Ist sie in Wasser unlöslich, so wird sie mit Natriumcarbonat zum Sieden erhitzt und das Filtrat mit Essigsäure angesäuert. Nachdem etwa vorhandener Schwefelwasserstoff verjagt ist, setzt man Silbernitrat in geringem Überschuß und etwas Salpetersäure zu. Der Niederschlag kann enthalten: Cyan-, Chlor-, Brom-Jodsilber, Silberbromat, -jodat, Ferrocyanid und Ferricyanid. In der Lösung können Silberchlorat, -bromat und Quecksilbercyanid enthalten sein. Die Flüssigkeit wird von dem Niederschlage B getrennt und für sich untersucht.

A. Man entwickelt durch Eintauchen von Zink und Zusatz von etwas Schwefelsäure innerhalb der Flüssigkeit Wasserstoff. Silberchlorat und -bromat werden dadurch zuerst zu Chlorid und Bromid reduziert und diese beiden, sowie das Quecksilbercyanid zu me-

* Benzanishydroxamsäureäthylester. ** Anisbenzhydroxamsäureäthylester.

tallischem Silber und Quecksilber, während Cyanwasserstoff und Chlorwasserstoff, sowie Bromwasserstoff entstehen. Wenn die Reaktion beendet ist, so wird die Flüssigkeit filtriert und das Filtrat in drei Teile geteilt.

Der erste Teil wird mit Ferrosalzen auf Cyan geprüft; zum zweiten Teile setzt man Silbernitrat und füllt dadurch das Cyan, das Chlor und das Brom. Der Niederschlag wird gewaschen und mit Ammoniak vom spez. Gewichte digeriert. Wenn die von dem Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit mit Salpetersäure einen weißen Niederschlag giebt, welcher unlöslich in konzentrierter heißer Salpetersäure ist, so ist Chlor zugegen. Der dritte Teil wird mit Schwefelkohlenstoff auf Brom geprüft.

B. Der Niederschlag wird sorgfältig gewaschen und dann mit Ammoniak von 0,998 spez. Gewicht digeriert. Hierdurch wird das Cyanid, Chlorid, Bromat, Jodat und Ferricyanid gelöst, nicht aber das Bromid, Jodid und Ferrocyanid. Der unlösliche Rückstand wird gewaschen und mit einer Lösung von Schwefelwasserstoff behandelt, zu welcher man etwas Salzsäure hinzugefügt hatte. Man erhitzt, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff auszutreiben und filtriert. Das Filtrat wird dann auf Ferrocyanwasserstoff mit einem Ferrosalze geprüft. Das hierdurch entstandene Ferrocyanid wird abfiltriert und das Filtrat davon auf Brom und Jod mit Schwefelkohlenstoff geprüft. Die ammoniakalische Lösung, welche Cyanid, Chlorid, Bromat, Jodat und Ferricyanid enthalten kann, wird mit Schwefligsäureanhydrid behandelt. Das Cyanid und Chlorid wird hierdurch ausgeschieden; das Bromat, Jodat und Ferricyanid zu Bromid, Jodid und Ferrocyanid reduziert und als solche ausgeschieden. Der Niederschlag wird durch Dekantieren gewaschen und mit Ammoniak digeriert. Das Cyanid und Chlorid lösen sich darin, nicht aber das Bromid, Jodid und Ferrocyanid. Dann wird filtriert. Die feste Substanz wird auf Brom, Jod und Ferrocyanwasserstoff wie oben geprüft. Ihre Gegenwart zeigt, daß in der ursprünglichen Substanz Bromsäure, Jodsäure und Ferricyanwasserstoff vorhanden war.

Zu der Flüssigkeit wird Salpetersäure hinzugefügt, durch welche das Cyanid und Chlorid von neuem gefällt werden. Der Niederschlag wird in zwei Teile geteilt, der eine mit etwas verdünnter Salzsäure behandelt und filtriert und das Filtrat auf Cyanwasserstoff mit einem Ferrosalze geprüft. Die andere Hälfte wird mit konzentrierter Salpetersäure zum Sieden erhitzt. Hierdurch wird das Cyanid in das Nitrat verwandelt, während das Chlorid un geändert bleibt. (Gazz. 13. 87—90.)

7. Analytische Chemie.

E. Divers und **M. Shimosé**, Über eine neue Reaktion der Tellurverbindungen. Schwefelsäure löst nur geringe Mengen von Tellurdioxyd oder -sulfat auf, aber diese Lösung zeigt eine sehr empfindliche Reaktion des Tellurs. Gießt man sie in einen Wasserstoffapparat, welcher Zink und verdünnte Schwefelsäure enthält, und leitet das Tellurwasserstoff enthaltende Gas durch einen anderen Teil der tellurhaltigen Schwefelsäure, so tritt in der farblosen Flüssigkeit sofort die rote Färbung des Tellursulfoxydes auf, welches sich dabei nach der Gleichung:



bildet. (Chem. N. 47. 221. 11. [3.] Mai. London, Chem. Soc.)

Peter Claesson, Über eine neue Methode zur Bestimmung des Schwefels in organischen Körpern. Die Methode besteht darin, die Substanz in einem aus Sauerstoff und Stickoxyd gemischten Strome vollständig zu verbrennen. (Ztschr. anal. Chem. 22. 177—84.)

Theodor Poleck, Bestimmung der Gesamtmenge des Schwefels im Leuchtgas. Eine abgemessene Menge Leuchtgas wird in atmosphärischer Luft in einem Cylinder verbrannt und die Verbrennungsprodukte durch bromierte Natronlauge gezogen, wodurch die bei der Verbrennung entstehende schweflige Säure oxydiert wird. Letztere bestimmt man dann als Bariumsulfat. (Ztschr. anal. Chem. 22. 171—77.)

F. Muck, Bestimmung von Chlor in Flüssigkeiten, welche gelöste oder auch suspendierte organische Substanzen und etru auch Schwefelverbindungen enthalten. Zur Beseitigung jener Substanzen dampft man die Flüssigkeit ein, befeuchtet den Rückstand mit chlorfreier Kali- oder Natronlauge und setzt unter Erwärmen solange Permanganatlösung zu, bis bleibende Grünfärbung eintritt. Hierauf fügt man tropfenweise Alkohol bis zum Verschwinden der Grünfärbung zu, verjagt den Aldehyd und Alkohol, filtriert und wäscht den zumeist aus Superoxydhydrat bestehenden Rückstand mit heißem Wasser aus. (Ztschr. anal. Chem. 22. 222.)

A. Mollenda, Eine neue Methode zur volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure in Superphosphaten. Titrieren des im Superphosphat enthaltenen $\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2$ mit einer Normallösung von Natriumcarbonat nach Beseitigung des Kalkes durch oxalsaures Natron

und Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure mit Halbnormal-Ätznatronlösung. (Ztschr. anal. Chem. 22. 155—59.)

R. Ulbricht, *Zur Bestimmung der Phosphorsäure und der Magnesia*. Der Vf. macht darauf aufmerksam, daß die von BROOKMANN (S. 198) empfohlene Methode bereits von ihm in den Landwirtschaftlichen Versuchsstationen (25. 433) angegeben ist. (Ztschr. anal. Chem. 22. 231—32.)

Peter T. Austen u. George B. Hurff, *Über die Reduktion der Ferrisalze bei der Majsanalyse*. Die Vf. teilen mit, daß unter allen hierzu benutzten Methoden die mit Natriumsulfit die besten Resultate gegeben hat. Dieses Salz wurde durch Umkrystallisieren des pharmazeutischen Präparates gereinigt und in schönen, völlig eisenfreien Krystallen erhalten. Die Eisenlösung muß am besten in 100 ccm 0,1 g Eisen enthalten und wird mit 5—10 ccm freier Salzsäure versetzt. Man bringt sie in eine 300-ccm-Flasche und verdünnt sie auf 200 ccm. Hierauf erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden und setzt allmählich eine gesättigte Lösung des Natriumsulfites hinzu, so daß im ganzen 15 bis 20 ccm davon verbraucht werden. Während dessen wird die Flasche häufig geschüttelt. Man verschließt dann die Flasche mit einem durchbohrten Kork, in welchem ein mit Quetschhahn zu verschließendes Rohr steckt, und erhitzt solange, bis alle schweflige Säure ausgetrieben ist. Um sich hiervon zu überzeugen, leitet man den Dampf von Zeit zu Zeit in ein Probierglas, welches 50 ccm mit etwas Schwefelsäure angesäuertes und mit einem Tropfen Permanganatlösung versetztes Wasser enthält. (Amer. Chem. Journ. 4. 282—284.)

N. Wiley Thomas, *Bestimmung von Eisen in salzsaurer Lösung durch Kaliumpermanganat*. ZIMMERMANN hat vor einigen Jahren (81. 387) mitgeteilt, daß bei der Bestimmung des Eisens in salzsaurer Lösung mittels Kaliumpermanganat die schädliche Einwirkung des Chlors durch einen Zusatz von Mangansulfat verhütet wird, während Nickel-, Kobalt- und Kupfersalze wirkungslos sind. Vf. bemerkt, daß er mit gleichem Erfolge statt des Mangansulfates eine Lösung von Bleichlorid angewendet und dabei sehr übereinstimmende Resultate erhalten hat. Die Lösung enthielt 5 g PbCl_2 in 100 ccm Wasser. Hiervon wurden zu 50 ccm der Eisenlösung 10 ccm hinzugesetzt. (Amer. Chem. Journ. 4. 359—60.)

Föhr, *Quantitative Bestimmung sehr kleiner Silbermengen*. Man kann auf trockenem Wege durch die Tiegelschmelzprobe oder durch die Konzentrationsprobe noch verhältnismäßig sicher Silbergehalte bestimmen, die nur Bruchteile eines tausendstel Prozentes ausmachen. Diese beiden längst bekannten Methoden beruhen auf einem Ansammeln des Silbergehaltes im zugesetzten Probierblei und nachherigem Oxydieren der Silberbleilegierung. Außer diesen beiden, bei so geringen Gehalten viel Material und Zeit in Anspruch nehmenden Methoden giebt es noch einen anderen trocknen Weg, das Lötrohrprobieren, das zwar rasch und ziemlich sicher zum Ziele führt, aber große Gewandtheit und Übung erfordert. Eine Kombination dieser Methoden nun ist es, die der Vf. zur Bestimmung minimaler Silbermengen benutzte und die ganz gute Resultate giebt, ohne erheblich mehr Zeit in Anspruch zu nehmen, als eine gewöhnliche Ansiedeprobe.

Der Vf. schließt hieran eine Schilderung des Lötrohrprobierens und des bei der vorliegenden Methode angewendeten Melsverfahrens und teilt schließlich verschiedene Kautelen und Einzelheiten mit, welche bei der Ausführung der Methode von Wichtigkeit sind. (Ztschr. anal. Chem. 22. 195—99.)

Wm. Roberts, *Angesäuerte Kochsalzlösung als Reagens auf Eiweiß und Pepton im Harn*. Mischt man einen eiweißhaltigen Urin mit einer gesättigten Kochsalzlösung, so zeigt sich keine Reaktion, wohl aber, wenn die Kochsalzlösung mit einer Mineralsäure angesäuert ist. Auf dieses Verhalten gründet Vf. den Nachweis von Eiweiß und findet als das beste Verhältnis eine Lösung von 1 Tl. Kochsalz in $2\frac{1}{2}$ Tln. Wasser, der 5 p. c. verdünnte Salzsäure von 1,052 zugesetzt sind. Setzt man dem Harn vorsichtig sein gleiches Volum Kochsalzlösung zu, so entsteht an der Berührungsoberfläche eine wolkige Zone, die durch weiteren Zusatz von eiweißhaltigem Harn oder Wasser wieder in Lösung gebracht wird, also nicht auf einer Koagulation beruht. Setzt man umgekehrt die Kochsalzlösung tropfenweise zum Harn, so verschwindet beim Umschütteln die Trübung wieder, bis sie nach Zusatz von mindestens dem gleichen Volum Kochsalzlösung permanent bleibt. Die Reaktion ist so empfindlich, wie die mit Salpetersäure, ist aber bei stark gefärbtem Urin, der durch Salpetersäure oft tiefer gefärbt wird, vorzuziehen; ferner wird durch die Salzlösung auch Pepton gefällt, durch Salpetersäure nicht. Wie im Urine von Patienten, die größere Dosen harziger Substanzen, wie Kopaivabalsam, genommen, Salpetersäure auch bei Abwesenheit von Eiweiß eine Trübung verursacht, so läßt sich auch mit der Salzlösung diese Unterscheidung bewirken, indem die entstandene Trübung, wenn sie von Eiweiß herrührt, auf Zusatz von Harn im Überschusse verschwindet, dagegen permanent

bleibt, wenn sie durch Kopaivabalsam verursacht ist. (New Remedies. 12. 17; Arch. Pharm. [3.] 21. 378.)

R. Palm, Über einige Reagenzien auf Pflanzenalkaloide. Natriumsulfantimoniat oder SCHLIPPE'sches Salz als Reagens auf Chinin, Cinchonin, Chinidin, Morphin, Codein, Narcotin, Strychnin, Brucin, Bebeerin. Die hierbei entstehenden, charakteristisch gefärbten Niederschläge bestehen aus einer Verbindung von Antimonsulfid mit einem Sulfid des betreffenden Alkaloides. Bleichlorid als Reagens auf Chinin, Cinchonin, Morphin, Codein, Strychnin, Brucin (das Alkaloid ist hierbei als Chlorid anzuwenden); es entstehen Niederschläge, welche farblos und meistens fein krystallisiert sind. Natriumchlorid als Reagens auf Bebeerin. (Ztschr. anal. Chem. 22. 224—28. St. Petersburg.)

J. Nessler und M. Barth, Beiträge zur Weinanalyse. Bestimmung der freien Weinsäure, Bestimmung des Zuckers, Erkennung und Bestimmung von Gummi arabicum im Wein, Bestimmung der fixen und flüchtigen Säure. Prüfung auf Gerbstoff bei den Weißweinen. Notiz zur Glycerinbestimmung in Süßweinen. (Ztschr. anal. Chem. 22. 159—171.)

Wilh. Bachmeyer, Nachweis freier Schwefelsäure neben organischen Säuren. (Ztschr. anal. Chem. 22. 228.)

R. Palm, Nachweis und Bestimmung der Milchsäure. Milchsäure wird vollständig gefällt, wenn man ihre Lösung mit einer gemischten Lösung von basischem Bleiacetat und alkoholischem Ammon (letzteres im Überschusse von 1:5) versetzt. Am besten ist es jedoch, die Milchsäure enthaltende Lösung zuerst mit dem basischen Bleiacetat zu mischen und dann solange alkoholisches Ammon hinzuzusetzen, als noch eine Fällung entsteht. (Ztschr. anal. Chem. 22. 223—24.)

Leo Liebermann, Über die in der Milch enthaltenen Eiweißkörper. Prioritätsreklamation in bezug auf die Arbeit von PFEIFFER: „Über die Analyse der Muttermilch“ (S. 201). Diese Prioritätsreklamation erkennt **Emil Pfeiffer** vollständig an. (Ztschr. anal. Chem. 22. 232—34.)

Richard Kissling, Zur Bestimmung des Nicotins in Tabaken. Nachdem in den beiden letzten Jahren Vf. und SKALWEIT sich über die Bestimmung des Nikotins im Tabak wiederholt ausgesprochen haben, hat jener sich nun die Mühe genommen und sowohl die SKALWEIT'sche, als auch seine Methode nochmals genau geprüft und verglichen und ist zu dem Schlusse gekommen, daß sein Verfahren allen Forderungen Genüge leistet, während die SKALWEIT'sche Methode unbrauchbar ist. Auf die Art, wie Vf. dies begründet, sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. anal. Chem. 22. 199—214.)

B. Haas, Vergleichende Zuckerbestimmungen nach der Fehling'schen, Sachsse'schen und polarimetrischen Methode. Diese Untersuchungen wurden zu dem Zwecke vorgenommen, um zu erfahren, ob die SACHSSE'sche Methode der Zuckerbestimmung im gewöhnlichen unreinen Stärkezucker mit der FEHLING'schen Methode übereinstimmende Resultate liefert und ob sie zur Zuckerbestimmung im Weine anwendbar ist. Die vergleichenden Versuche ergaben:

1. Daß im gewöhnlichen unreinen Stärkezucker durch Polarisation stets zu hohe Zuckergehalte gefunden werden, und daß jene mitunter eine ganz auffallende Höhe erreichen; 2. daß, wenn auch in manchen Fällen zwischen der FEHLING'schen und der SACHSSE'schen Methode gut übereinstimmende Resultate erhalten werden, dies nicht im allgemeinen zutrifft, ja daß sogar große Differenzen sich ergeben können. Der Vf. versucht es, eine Erklärung hierfür zu geben und kommt zu dem Schlusse, daß zur Bestimmung des Zuckergehaltes in beiden Fällen die FEHLING'sche Lösung der SACHSSE'schen vorzuziehen ist. (Ztschr. anal. Chem. 22. 215—20.)

Carl Jehn, Über Ziegenbutter. Seit dem Bekanntwerden der HEHNER'schen Methode der Butteruntersuchung, welche bekanntlich darauf beruht, daß das reine Butterfett bedeutend weniger wasserunlöslicher Fettsäuren enthält als alle anderen Fette, die etwa zur Verfälschung der Butter dienen könnten, ist eine ganze Reihe von entsprechenden Untersuchungen veröffentlicht worden, die sich aber alle nur auf Kuhbutter bezogen. Über Ziegenbutter fehlen solche. Da es nicht unmöglich war, daß dieselbe im Gehalte an fraglichen Fettsäuren von der Kuhbutter differierte, hat Vf. ein paar Bestimmungen gemacht. Die Ziegenbutter wurde selbst dargestellt und das reine Butterfett auf die übliche Weise gewonnen. Zur Untersuchung wurden je 5 g reines Butterfett mit 2 g KHO und 50 ccm Alkohol verseift, die Lösung zur Sirupkonsistenz verdampft, mit 100 ccm H₂O wieder aufgenommen und dann mit 10 ccm HCl die Fettsäuren abgeschieden. Dieselben wurden mit heißem H₂O sorgfältigst ausgewaschen und im Wasserbade zum konstanten Gewichte getrocknet.

5 g Butterfett gaben:

	Wasserunlös. Fettsäuren
Nr. 1.	4,378 g = 87,56 p. c.
„ 2.	4,340 „ = 86,80 „
„ 3.	4,365 „ = 87,30 „

Es scheint demnach, wenn man berechtigt ist, aus nur drei Untersuchungen einen Schluss zu ziehen, daß die Ziegenbutter mit der Kuhbutter hinsichtlich des Gehaltes an wasserunlöslichen Fettsäuren übereinstimmt. (Arch. Pharm. [3.] 21. 362–63.)

O. Bach, Über die Prüfung des Olivenöles. Wie alle bisher vorgeschlagenen Methoden zur Unterscheidung und Erkennung der einzelnen fetten Öle sowohl für sich, als auch namentlich in Mischungen untereinander, den Stempel der Unsicherheit an sich tragen, so hat auch die von J. KÖNIG beobachtete Thatsache, „daß die in den Pflanzenfetten vorhandene Menge Glycerin eine viel geringere, als zur Bindung der Fettsäuren erforderlich ist, und daß der Gehalt an Ölsäure in den Pflanzenfetten wesentliche Verschiedenheiten zeigt,“ zur Aufstellung eines sicheren Prüfungsverfahrens nicht geführt. Die vom Vf. ausgeführten Bestimmungen des Glyceringehaltes in verschiedenen Olivenölen haben ergeben, daß der Gehalt an letzterem je nach der Art der Abstammung, sowie der Qualität des Öles von 1,6 bis 4,68 p. c. schwanken kann. In gleicher Weise ergab auch die Bestimmung der Ölsäure, daß der Gehalt derselben in den verschiedenen Olivenölen von 45 bis 54 p. c. schwanken kann. Da andererseits aber z. B. das Baumwollensamenöl, welches wohl am meisten zur Fälschung des Olivenöles benutzt wird, 5 p. c. Glycerin und 59,5 p. c. Ölsäure enthält, so geht hervor, daß Beimengungen des letzteren zum Olivenöl mit Hilfe dieser scheinbar so exakten Methode nicht zu entdecken sind.

Der in nachstehendem beschriebene Gang zur Untersuchung des Olivenöles gründet sich im wesentlichen auf die Bestimmung des Schmelzpunktes der in dem Öle enthaltenen Fettsäuren und auf deren Löslichkeit in einem Gemische von Alkoholeessigsäure.

Die zur Verfälschung des Olivenöles verwendeten Öle, auf deren Gegenwart bei der Prüfung des ersteren Rücksicht zu nehmen ist, sind folgende: Baumwollensamenöl (Cottonöl), Sesamöl, Erdnußöl (Arachisöl), Sonnenblumenöl, Rüböl und Ricinusöl. Der Nachweis der letztgenannten beiden Öle bot bisher keine Schwierigkeiten, da Rüböl leicht durch seinen Schwefelgehalt beim Verseifen in der Silberschale zu entdecken war, und Ricinusöl sich durch seine Löslichkeit in Alkohol zu erkennen gab. In neuerer Zeit kommt jedoch ein aus den Pressrückständen des Olivenöles mittels Schwefelkohlenstoff gewonnenes Produkt (Sulfuröl, Pulpaöl) in dem Handel vor, welches ebensowohl beim Verseifen die Schwefelreaktion giebt, als auch mit dem Ricinusöl die Eigenschaft der Löslichkeit in Alkohol teilt. Eine Beimischung dieses Öles zu gewöhnlichem Olivenöl kann deshalb bei der Prüfung nach der gewöhnlichen Methode leicht Veranlassung zu Täuschung geben.

Bei der Prüfung eines Olivenöles verfährt man folgendermaßen:

Behufs allgemeiner Orientierung wird zunächst die sogenannte Elaidinprobe vorgenommen. An diese schließt sich die Prüfung mit Salpetersäure. Das zu untersuchende Öl (circa 5 cm) wird in ein Probiergläschen mit seinem gleichen Volum Salpetersäure vom spez. Gew. 1,30 eine Minute lang tüchtig geschüttelt, nach dieser Zeit hat das Öl folgende Farbe angenommen: Olivenöl blaßgrün, Baumwollensamenöl gelbbraun, Sesamöl weiß, Sonnenblumenöl schmutzig weiß, Erdnußöl, Rüböl und Ricinusöl blaßrosa. Sofort nach Beobachtung der Färbung wird das Probierglas in ein in vollem Sieden befindliches Wasserbad eingestellt und darin während fünf Minuten belassen. Hierbei zeigt sich, daß die Einwirkung der Salpetersäure auf Cottonöl und Sesamöl am heftigsten, bisweilen so heftig ist, daß ein Herausgleiten des Öles aus dem Glase stattfindet. Nach Verlauf von fünf Minuten, nachdem das Probierglas aus dem Wasserbade genommen worden ist, zeigen sich folgende Farben: Olivenöl und Rüböl orangegebl, Ricinusöl goldgelb, Sonnenblumenöl rotgelb, Sesamöl und Erdnußöl braungelb, Cottonöl rotbraun.

Nach 12- bis 18stündigem Stehen bei circa 15° sind Olivenöl, Rüböl und Erdnußöl fest erstarrt, Sonnenblumenöl, Ricinusöl und Cottonöl salbenartig (schmierig) geworden, Sesamöl vollkommen flüssig geblieben. Mischungen von Olivenöl mit geringen Mengen von Cottonöl und Sesamöl kennzeichnen sich dadurch, daß anfänglich zwar die ganze Masse, obschon dunkler gefärbt, als reines Olivenöl erstarrt, daß sich aber nach 24, beziehungsweise 36 Stunden auf der Oberfläche der fest erstarrten Masse ein braunes Öl abscheidet, während die untere Schicht nunmehr die gelbe Farbe des reinen Olivenöles zeigt. Die Gegenwart von Rosmarinöl, wie solches in denaturierten Ölen gewöhnlich vor kommt, übt bei der Schüttlung mit kalter Salpetersäure keinen Einfluß aus. Nach den

Erhitzen erteilt sie aber dem Öle eine allerdings nur geringe dunklere Färbung. Mit Lange denaturierte Öle verhalten sich ganz so, wie reine.

Behufs Bestimmung des Schmelzpunktes der Fettsäuren werden 10 g Öl mit 5 g Kalihydrat unter Zusatz von etwas Wasser und Alkohol auf dem Wasserbade verseift. Nach vollständiger Verjagung des Alkohols wird die verbliebene Seife in heißem Wasser gelöst und aus der klaren Lösung durch Zusatz von Salzsäure die Fettsäuren abgeschieden. Wenn letztere nach fortgesetztem Erhitzen auf der Salzlösung als vollkommen klares Öl schwimmen, wird ein Teil der Ölschicht in ein enges, dünnwandiges Probiergläschen gebracht und darin erstarren gelassen. Die Bestimmung des Schmelz-, beziehentlich Erstarrungspunktes geschieht, indem man das die Fettmasse enthaltende Probiergläschen in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, welches mittels einer kleinen Flamme erwärmt wird, einstellt und mit Hilfe eines in die Fettsäuren eingetauchten Thermometers, welches während der Beobachtung sanft hin und her bewegt wird, genau den Punkt beobachtet, wo die ganze Masse vollkommen klar wird, und den, wo sich um das Quecksilberggefäß anfangen Wolken zu bilden. Es hat sich nun gezeigt, daß die aus reinem Olivenöle entstammenden Säuren, unbeschadet der Abstammung des ersteren, zwischen 26,5° und 28,5° schmelzen und nicht niedriger als 22° erstarren. Die zur Verfälschung des Olivenöles angewendeten Öle zeigen bezüglich des Schmelzpunktes ihrer Fettsäuren ganz wesentliche Abweichungen von ersterem. Die Schmelz-, beziehentlich Erstarrungspunkte der Säuren von Cottonöl, Sesamöl und Erdnußöl liegen bedeutend höher, und die von Sonnenblumenöl, Rüböl und Ricinusöl liegen wesentlich niedriger, als die der Säuren des Olivenöles. Die Fettsäuren von

Cottonöl	schmelzen bei 38,0° und erstarren bei 35,0°,
Sesamöl	„ „ 35,0° „ „ 32,5°,
Erdnußöl	„ „ 33,0° „ „ 31,0°,
Sonnenblumenöl	„ „ 23,0° „ „ 17,0°,
Rüböl	„ „ 20,7° „ „ 15,0°,
Ricinusöl	„ „ 13,0° „ „ 2,0°.

Obige Zahlen weichen von den bei Olivenöl erhaltenen Daten so weit ab, daß sich mit Hilfe der Schmelzpunktbestimmung sehr gut Verfälschungen von dem Umfange, wie solche im Handel vorkommen, nachweisen lassen, denn ein Gallipoliöl, mit 20 p. c. Sonnenblumenöl versetzt, schmilzt schon bei 24° und erstarrt erst bei 18°. (Es sind stets die Fettsäuren zu verstehen.) Ein Nizzaöl, mit 20 p. c. Cottonöl vermengt, schmilzt erst bei 31,5° und erstarrt schon bei 28°. Ein Gallipoliöl, mit 33 $\frac{1}{2}$ p. c. Rüböl versetzt, schmilzt schon bei 23,5° und erstarrt erst bei 16,5°. Mit 50 p. c. Rüböl versetzt, findet schon bei 20° Schmelzung und erst bei 13,5° Erstarrung statt etc.

Zur Prüfung der Löslichkeit der Fettsäuren in Alkoholeisigsäure benutzt man die von DAVID zur Bestimmung der Stearinsäure vorgeschlagene Methode.

Das Prinzip der letzteren beruht darauf, daß, wenn man in eine alkoholische Lösung von Oleinsäure tropfenweise Essigsäure gießt, ein Moment kommt, in welchem sich die Ölsäure vollkommen ausscheidet, daß aber Stearinsäure, welche in einem Gemenge von Alkohol und Essigsäure unlöslich ist, auch unlöslich bleibt, wenn das Gemenge Oleinsäure enthält. Man hat deshalb, um die beregte Methode zur Prüfung des Olivenöles anwenden zu können, folgende Manipulationen vorzunehmen: In einer Flasche mischt man gleiche Teile Eisessig und Wasser zusammen. Ferner bringt man in eine kleine, in $\frac{1}{10}$ ccm geteilte Röhre: 1 ccm reine Ölsäure, 3 ccm Alkohol von 95 p. c. und 2 ccm Essigsäure. Hierbei darf sich nichts ausscheiden; setzt man aber noch $\frac{1}{10}$ ccm Essigsäure zu, so beginnt die Trübung, und wenn auf dem Gemenge von Alkohol und Essigsäure 1 ccm Oleinsäure (oder anfänglich mehr) schwimmt, ist die Flüssigkeit zur Anwendung fertig. Ist dies nicht der Fall, so variiert man die Verhältnisse, bis man dahin gelangt, daß durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ ccm Essigsäure vollständige Ausscheidung stattfindet. Ist dies erreicht, so mengt man Alkohol und Essigsäure in den durch diesen vorläufigen Versuch festgestellten Verhältnissen, z. B. 300 Alkohol und 225 Essigsäure. Zur Alkoholeisigsäure setzt man dann 1 bis 2 g Stearinsäure und benutzt zum Versuche die überstehende klare Lösung. Von dem zu prüfenden Öle (Säuren) giebt man nun zunächst 1 ccm in die Röhre, fügt 15 ccm Alkoholeisigsäure hinzu, schüttelt tüchtig um und läßt das Ganze bei 15° ruhig stehen. Ist das Olivenöl rein, so löst sich dasselbe vollkommen klar auf, und die Lösung behält diese Eigenschaft auch bei. Baumwollensamenöl ist unlöslich. Die durch gelindes Erwärmen erhaltene Lösung erstarrt bei 15° zu einer weißen Gallerte. Ähnlich verhält sich Sesamöl und Erdnußöl. Sonnenblumenöl löst sich, scheidet aber bei 15° einen körnigen Niederschlag aus. Rüböl ist vollkommen unlöslich und schwimmt als Ölschicht auf der Oberfläche. Ricinusöl ist dagegen genau wie Olivenöl klar löslich

und kann deshalb mittels dieser Methode im Olivenöle nicht nachgewiesen werden. Zur Erkennung desselben dient neben der direkten Prüfung des Öles mit Alkohol die Bestimmung des Schmelzpunktes der Säuren. Olivenöl mit 25 p. c. Cottonöl scheidet körnigen Niederschlag ab, ebenso bei einem Zusatz von 25 p. c. Sesamöl. Geringere Zusätze lassen sich mit Hilfe dieser Methode aber nicht erkennen. Bei Rübölzumischung ist die Grenze der Erkennbarkeit erst 50 p. c., dann erst scheidet sich auf der Alkohollösung das Öl vollkommen aus. Die erhebliche Erniedrigung des Schmelzpunktes der Fettsäuren im Vereine mit der Schwefelreaktion und der Unlöslichkeit des Öles in Alkohol bietet aber auch hier ein Mittel zur Erkennung geringerer Quantitäten in einem Olivenöle. (Chemiker-Ztg.; Arch. Pharm. [3.] 21. 366—69.)

Kleine Mitteilungen.

Eine neue Harnprobe. Unter diesem Titel berichtet EHRLICH über ein neues Reagens, welches für diagnostische Zwecke bei Harnuntersuchungen Bedeutendes leisten soll. Das Reagens ist Sulfanilsäure (Paramidobenzolsulfosäure, $C_6H_4.NH_2.SO_3H$), und man stellt sich die Lösung desselben für den gedachten Zweck folgendermaßen her:

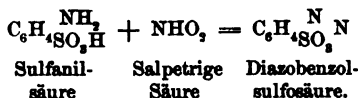
500 ccm Wasser versetzt man mit 30—50 ccm Salpetersäure und soviel Sulfanilsäure, daß dieselbe nicht ganz gelöst wird, sondern noch ein Überschuss am Boden bleibt. Ferner löst man einige Körnchen Natriumnitrit in Wasser und giebt diese Lösung allmählich und unter Umschütteln zu der erstbeschriebenen hinzu.

Mischt man dieses Reagens zu gleichen Teilen mit normalem Urin, so entsteht entweder keine Veränderung oder die Flüssigkeit färbt sich gelb; setzt man derselben Kalilauge oder Ammoniak zu, so wird die Farbe gelb oder orange, jedoch ist die Färbung nie stark genug, um dem beim Schütteln entstehenden Schaum eine eigene Farbe zu geben. Pathologische Urine dagegen zeigen, je nach der Natur der zu Grunde liegenden Krankheit, verschiedene Farbenreaktionen. Insbesondere entsteht bei einer großen Anzahl von Krankheiten, welche mit fieberhaften Prozessen verbunden sind, in dem mit dem Reagens versetzten Urin nach dem Hinzufügen von Ammoniak eine intensive Karmin- oder Scharlachfarbe, deren Nuance namentlich am Schaume beurteilt werden kann. Läßt man einen solchen Urin 12 Stunden stehen, so beobachtet man, daß die obersten Schichten des entstehenden Niederschlages sich durch eine intensive Dunkelfärbung auszeichnen.

Der Entdecker dieser außerordentlichen Reaktion glaubt bereits aus dem Eintreten oder Ausbleiben derselben eine Anzahl Schlüsse ziehen zu dürfen, welche sich besonders auf Typhus abdominalis und Lungenschwindsucht erstrecken. Da dieselben, wie die ganze Reaktion, mehr rein medizinisches Interesse haben, so geht Vf. hierauf nicht näher ein. Leistet die Reaktion das, was jetzt von ihr versprochen wird, so wird sie bald genug von sich reden machen und viele dürften in die Lage gelangen, Sulfanilsäure beschaffen zu müssen. (Wien. Med.-Bl. 1882. Nr. 50.)

Penzoldt hat die vorstehend geschilderte Reaktion mit zahlreichen Harnproben von Gesunden und Kranken geprüft und gelangt zu dem Schlusse, daß dieselbe auf der Anwesenheit von Substanzen beruhe, welche sowohl in normalen als in pathologischen Harnen vorkommen, und daß dieselbe in diagnostischer Beziehung nicht verwertbar sei.

Dagegen fand P., daß man mittels dieser Reaktion Traubenzucker nachweisen kann, da bei Gegenwart desselben die Lösung nach 10 bis 15 Minuten rot gefärbt wird. Es ist aber nicht wie in unserem oben erwähnten Referat angegeben, Sulfanilsäure, welche diese Reaktion veranlaßt, sondern Diazobenzolsäure, da diese entsteht, wenn Sulfanilsäure mit salpetriger Säure zusammengebracht wird, wie dort aufgeführt:



Mittels dieser letzteren Säure soll man nun noch 0,1 p. c. Zucker deutlich nachweisen können. Zur Ausführung hat man folgendermaßen zu verfahren:

Die Diazobenzolsulfosäure muß jedesmal frisch gelöst werden. Dies geschieht am besten, indem man destilliertes Wasser (etwa 60 Gewichtsteile auf 1 Teil Säure) zuffügt und, ohne zu erwärmen, längere Zeit tüchtig schüttelt. Wenn sich nicht alle Säure löst, so gießt man die Lösung von dem am Boden liegenden Rest ab. Auch kann man dem Wasser einen Tropfen verdünnter Kalilauge zusetzen, worauf sich die Diazobenzolsulfosäure besser löst. Nur muß man

dann die Lösung rasch benutzen, ehe sie sich gelb färbt. Man nimmt dann ein paar Kubikzentimeter des auf Zucker zu untersuchenden Harns in einem Proberröhrchen, macht mit Kalilauge stark alkalisch und setzt dann ebensoviel wie vom Harn von der ebenfalls, aber ganz schwach alkalisch gemachten Diazobenzolsulfosäurelösung zu. Gleichzeitig führt man dieselbe Probe mit einem normalen Harn, womöglich von ähnlicher Konzentration und Farbe, zur Kontrolle aus. Sofort bekommt man nun im zuckerhaltigen Urin nur eine gelbrote oder hell bordeauxrote Farbe. Allmählich aber wird die Flüssigkeit dunkler und schließlich, wenn viel Zucker da ist, dunkelrot und undurchsichtig. Gewöhnlich nach einer Viertelstunde, bei stärkerem Zuckergehalt früher, bei schwächerem später (in zweifelhaften Fällen thut man gut, selbst bis gegen eine Stunde zu warten), tritt nun die charakteristische rötliche Färbung des Schaumes ein, am deutlichsten immer, wenn man den Schaum frisch aufschüttelt. Der Schaum der Kontrollprobe ist nur gelb bis bräunlich gefärbt. Beim Zuckerharn wird die Wand des Probiergläschens durch die aufgeschüttelte Flüssigkeit rot, beim normalen Harn gelb gefärbt. Taucht man Filtrierpapierstreifen in die Flüssigkeiten, so nehmen dieselben in der Zuckerprobe eine rosenrote, in der normalen eine gelbe Farbe an. Da sich die rote Farbe rasch an der Luft verändert, so muß man die Farben rasch vergleichen.

P. fordert nun zur Anstellung recht zahlreicher Kontrollversuche mit zuckerhaltigen Urinen auf, um den Wert der Reaktion endgültig festzustellen.

Interessant ist übrigens die von PENZOLDT noch gemachte Entdeckung, daß diese Reaktion nicht nur Traubenzucker, sondern alle Aldehyde geben, welche in sauren Lösungen beständig sind. Geprüft wurde sie speziell beim Acet-, Valer-, Ornanth- und Benzaldehyd, beim Furfurol und Glyoxal. Interessant ist dies deshalb, weil ja der Traubenzucker von vielen als ein Aldehyd angesehen wird. (Berl. klin. Wochenschr. 20. 202; Pharm. C.-H. 24. 255—256.)

Über den Einfluß der künstlichen Beleuchtung auf die Luft in geschlossenen Räumen, von FERD. FISCHER. Über die Verunreinigung der Luft durch künstliche Beleuchtung liegen bereits Versuche vor von B. ZOCH (Ztschr. f. Biol. 1867. 117) und F. ERISMANN (Ztschr. f. Biol. 1876. 315). Dieselben wurden jedoch in Räumen mit starkem natürlichem Luftwechsel ausgeführt, so daß z. B. ERISMANN von den berechneten Kohlensäuremengen nur 1,3—3,4 p. c. fand. Solche Versuche können höchstens für den Raum einigen Wert haben, in welchem sie ausgeführt sind.

Legt man für Leuchtgas die bereits mitgeteilte Analyse des hannoverschen Gases zu grunde, so erfordert 1 cbm desselben zur Verbrennung 1,12 cbm Sauerstoff und giebt 0,57 cbm oder 1,13 k Kohlensäure und 1,07 k Wasserdampf. In entsprechender Weise stellt sich auch der Sauerstoffbedarf der übrigen Leuchtstoffe, so daß die Veränderung der Luft durch diesen Sauerstoffverlust nicht in betracht kommen kann gegen die Verunreinigung derselben durch die bei der Verbrennung entstehenden Mengen Kohlensäure und Wasserdampf, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt:

Leuchtstoffe	Prozentische Zusammensetzung			1 k erfordert zur Verbrennung Sauerstoff k	1 k liefert	
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff		Kohlens. k	Wasser k
Stearin . . .	76,1	12,5	11,4	2,92	2,79	1,13
Rüböl . . .	77,2	13,4	9,4	3,04	2,83	1,21
Talg . . .	78,1	11,7	9,3	2,91	2,86	1,05
Walrat . . .	81,6	12,8	5,6	3,14	2,99	1,15
Wachs . . .	81,8	12,7	5,5	3,14	3,00	1,14
Erdöl . . .	85,2	14,8	—	3,45	3,12	1,33
Paraffin . . .	85,7	14,3	—	3,43	3,14	1,29

Nach den Versuchen der Pariser Kommission giebt 1 e im Lichtbogen bei Gleichströmen 71 bis 113, bei elektrischen Kerzen 25 bis 52 und bei Glühlicht 12 bis 22 Carcel. Zur Erzielung einer Leuchtkraft von 100 deutschen Vereinskerzen sind demnach für Bogenlicht 0,09 bis 0,25 e, für Glühlicht 0,46 bis 0,85 e erforderlich, entsprechend einer Wärmemenge von stündlich 57 bis 158, resp. 290 bis 536 c; die in der folgenden Tabelle angegebenen Kosten derselben beziehen sich auf die Versuche in Straßburg. Nach Versuchen von SCHILLING* verbrennt die

* 1 Carcel = 9,6 engl. Walratkerzen = 8,7 Münchner Stearinkerzen = 9,8 deutsche Vereinskerzen aus Paraffin (vergl. SCHILLING, Gasbeleuchtung S. 214).

Pariser Carcellampe stündlich 42 g gereinigtes Rüböl, die Münchner Normalkerze 10,4 g Stearin, die deutsche Vereinakerze 7,7 g Paraffin, die englische Normalkerze 7,82 g Walrat. Die danach berechneten Mengen in folgender Tabelle, sowie auch die nach den Angaben von FR. SIEMENS und RÜDORFF berechneten Leuchtgasmengen entsprechen somit möglichst günstigen Bedingungen. Die übrigen Angaben sind nach eigenen Versuchen berechnet:

Für die stündliche Erzeugung von 100 Kerzen sind erforderlich			Dabei werden entwickelt		
Beleuchtungsart	Menge	Preis derselben Pf.	Wasser k	Kohlens. cbm bei 0°	Wärme c
Elektr., Bogenlicht . .	0,09 bis 0,25 e	5,4 bis 12,3	0	0	57 bis 158
„ Glühlicht . .	0,46 bis 0,85 e	14,8 bis 14,9	0	0	290 bis 536
Leuchtgas, Siemens-Regenerativlampe . .	0,35 — 0,56 cbm	6,3 bis 10,1	—	—	etwa 1500
Leuchtgas, Argand . .	0,8 cbm (bis 2)	14,4	0,86	0,46	4 860
„ Zweiloch- brenner	2 cbm (bis 8)	36,0	2,14	1,14	12 150
Erdöl, großer Rundbr. .	0,28 k	5,0 *	0,37	0,44	3 360
„ kleiner Flachbr.	0,60	10,8	0,80	0,95	7 200
Solaröl, Lampe von SCHUSTER u. BAER .	0,28	5,3	0,37	0,44	3 360
Solaröl, kleiner Flach- brenner	0,60	11,4	0,80	0,95	7 200
Rüböl, Carcellampe . .	0,43	41,3	0,52	0,61	4 200
„ Studierlampe . .	0,70	67,2	0,85	1,00	6 800
Paraffin	0,77	139	0,99	1,22	9 200
Walrat	0,77	270	0,89	1,17	7 960
Wachs	0,77	308	0,88	1,18	7 960
Stearin	0,92	166	1,04	1,30	8 940
Talg	1,00	160	1,05	1,45	9 700

Rechnet man nun 1 cbm Leuchtgas zu 18 Pf., einschliesslich Zinsen und Amortisation für Leuchtgas, 1 k Erdöl zu 18 Pf., 1 k Solaröl zu 19 Pf., Stearin und Paraffin zu 180, Talg zu 160, gereinigtes Rüböl zu 96, Walrat zu 350 und Wachs zu 400 Pf. (hannoversche Preise), so ergeben sich stündlich für 100 Kerzen Leuchtkraft die in der zweiten Spalte der Tabelle angegebenen Kosten; dieselben hängen natürlich, namentlich für die elektrische Beleuchtung, von örtlichen Verhältnissen ab.

Bezüglich der Verunreinigung der Luft kommen zunächst Kohlensäure und Wasser in Betracht. Aus den in der Tabelle zusammengesetzten Zahlen ergibt sich, daß Solaröl und Erdöl am wenigsten Kohlensäure und Wasserdampf geben, Leuchtgas und Talg am meisten; bei dem SIEMENS'schen Regenerativbrenner werden sie nach aussen geführt, kommen daher nicht in Betracht.

Um zu prüfen, ob die Zusammensetzung der Luft bei der künstlichen Beleuchtung auch durch Produkte der unvollständigen Verbrennung, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe u. dgl., verunreinigt wird, wurden durch ein enges, etwa 2 cm tief in den Lampencylinder eintauchendes Glasrohr mittels Aspirator etwa 12 l Verbrennungsgase angesaugt, zunächst durch Chlorcalcium und Kaliapparat, um Wasser und Kohlensäure zurückzuhalten, dann durch ein Rohr mit glühendem Kupferoxyde, nun wieder durch Chlorcalcium und Barytwasser, schliesslich durch einen Gasmesser. Bei den mit Cylinder versehenen Lampen konnten auf diese Weise keine oder höchstens Spuren Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden, selbst wenn die Flammengröße innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwankte; sie traten aber auf, wenn die Flamme sehr stark verkleinert oder übermässig vergrößert wurde. Sämtliche bis jetzt nach dieser Richtung untersuchten Lampen führen einen grossen Luftüberschuss zu. Flachbrenner für Solaröl und Erdöl geben bei normaler Flammenhöhe 4 bis 5 p. c. Kohlensäure und etwa 15 p. c. überschüssigen Sauerstoff, kleine Rundbrenner 5 bis 6, große 5 bis 8,5 p. c. Kohlensäure und 9,3 bis 14 p. c. Sauerstoff. Die aus dem inneren Cylinder der weiter unten beschriebenen sog. hygieinischen Normallampe entweichenden Gase enthielten z. B. bei 15 bis 16 Kerzen Leuchtkraft 5,7, bei 21 Kerzen 8,3 p. c. Kohlensäure; im ersten Falle wurden für je 1 Kerze 3,1 g, im letzteren nur 0,28 g Erdöl (sog.

* Bei sogen. Kaiseröl, die Preise für Solaröl sind im Steigen begriffen.

Kaiseröl) verbraucht. Argandbrenner gaben 8 bis 16 p. c. überschüssigen Sauerstoff. Je größer aber der Luftüberschuß ist, um so niedriger wird die Temperatur der Flamme, um so geringer auch die Leuchtkraft derselben, bis bei fortgesetzter Verkleinerung der Flamme die Temperatur schließlich so niedrig wird, daß ein Teil der Gase unvollständig verbrannt entweicht. Daraus erklärt sich, daß RÜDORFF mit dem Argandbrenner II je nach der Flammengröße 8,8 bis 125 l Leuchtgas für die Kerze gebrauchte und daß ERISMANN bei seinen erwähnten Versuchen durch teilweises Zukleben der Luftzuführöffnungen bei einer Erdöllampe eine etwas größere Leuchtkraft erzielte. Es dürfte sich daher empfehlen, die Luftzufuhr wenigstens bei größeren Brennern regulierbar zu machen.

Unmittelbar über der Spitze von Walrat- und Stearinkerzen beziehentlich Zweilochbrennern entnommene Gasproben ergaben bei völlig ruhiger Luft und normaler Flamme nur Spuren oder keine brennbaren Gase; sobald aber die Flamme flackerte, war die Verbrennung unvollständig.

Eine Verunreinigung der Luft durch Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe ist daher bei mit Cylindern versehenen Brennern nicht zu befürchten; Erdöllampen riechen nur, wenn die Flamme gar zu groß oder zu klein, oder wenn die Lampe nicht rein gehalten wird. Bei allen freibrennenden Flammen ist dagegen, da völlig ruhige Luft selten zu erhalten sein wird, eine größere oder geringere Luftverunreinigung durch Kohlenoxyd u. dgl. allerdings vorhanden. Für Leuchtgas kommt dazu, daß bei schlechter Anlage oder nachlässiger Behandlung dieses direkt in die Zimmerluft treten kann. Leuchtgas enthält ferner stets Schwefel, giebt also beim Verbrennen Schwefelsäure und Schwefelsäure, welche auf Zimmerpflanzen, vielleicht auch auf die Bewohner, nach A. GIRARD sogar auf die Fenstervorhänge durch Bildung von Hydrocellulose nachteilig einwirken. Übrigens kommen nicht selten auch schwefelhaltige Öle in den Handel, so daß es jedenfalls geraten ist, die Verbrennungsprodukte abzuführen.

Da für die Wärmeentwicklung der elektrischen Beleuchtung noch keine Messungen vorliegen, so wurde diese nach der aufgewendeten Stromarbeit berechnet (stündlich 1 e = 630 c.). Bei den Regenerativbrennern bleibt je nach der Länge der Ableitung eine größere oder geringere Menge der entwickelten Wärme in dem beleuchteten Raume, so daß 1500 c. wohl als Durchschnitt gelten kann. Nach FAYRE und SILBERMANN (Ann. Chim. Phys. 34. 438) giebt Stearinsäure beim Verbrennen 9717, Walrat 10 342 c. Bis für die übrigen Stoffe genaue Versuche vorliegen, wird man für Rüböl und Talg die Verbrennungswärme der Stearinsäure, für Wachs die des Walrats, für Erdöl, Solaröl und Paraffin aber 12 000 c. annehmen dürfen. Die für diese Stoffe in der Tabelle angegebenen Zahlen sind daher nur Näherungswerte.

Berücksichtigt man, daß bei der Beleuchtung mit Argandbrennern für 100 Kerzen praktisch 1—1,5 cbm Leuchtgas erforderlich sind, so liefert die gewöhnliche Gasbeleuchtung erheblich mehr Wärme, als die Ölbeleuchtung, was um so weniger angenehm werden kann, als sich gleichzeitig auch mehr Kohlensäure, namentlich aber, was meist übersehen wird, weit mehr Wasserdampf bildet, welcher die Luft besonders schwül macht. Von den Kerzen ist Talg am unvorteilhaftesten.

Wo es namentlich auf Billigkeit ankommt, ist somit Solaröl und Erdöl zu verwenden; gewöhnliche Gasbeleuchtung ist teurer und verunreinigt bei starker Wärmeentwicklung die Luft mehr, ist aber bequemer und namentlich für größere Räume hübscher, wird daher auch ferner vielfach verwendet werden, wo sie nicht durch das elektrische Glühlicht verdrängt wird. Rüböl und Kerzen können nur in seltenen Fällen in Frage kommen. Wo es die sonstigen Umstände gestatten, ist jedenfalls die Beleuchtung mit sogen. Regenerativbrennern und Abführung der Verbrennungsprodukte oder die elektrische Beleuchtung — namentlich mit Glühlampen unter Mitverwendung von Akkumulatoren, welche ein ruhiges und angenehmes Licht geben. — allen anderen vorzuziehen, da sie die Luft nicht verunreinigen und die geringste Wärme geben. (Pol. J. 248. 375—79.)

Zur Ermittlung des Traubenzuckers in Leder, von W. EITNER. Das vielfach beobachtete Verfahren, Leder, dessen wässriger Auszug FEHLING'sche Lösung reduziert, als mit Traubenzucker beschwert zu bezeichnen, ist nach dem Vf. falsch. Nach seinen Untersuchungen ist in den Gerbmitteln, namentlich in Fichtenrinde und dem damit gegerbten Leder ein Stoff enthalten, welcher Kupferlösung reduziert, so daß sich also auf diese Weise eine Beschwertung mit Traubenzucker nicht nachweisen läßt. (Gerber 1883. 31; Pol. J. 248. 218.)

Italianische Rotweine, von R. KAYSER. Drei Sorten Rotweine aus dem Chianta-Thale in Toskana, bekannt als Chiantiweine, und zwar Stra vecchio von 1878 (A), Vecchio von 1880 (B) und Vino nuovo von 1881 (C) enthielten in 100 ccm:

	A	B	C
Alkohol	9,5 ccm	11,6 ccm	11,7 ccm
Extrakt	2,15 g	2,52 g	2,50 g
Mineralstoffe	0,21	0,21	0,24
Säure, auf Weinst. ber.	0,532	0,600	0,63
Traubensäure	0,024	0,027	0,029
Weinsteinsäure	0	0	0
Schwefelsäure	0,014	0,013	0,014
Phosphorsäure	0,028	0,030	0,031
Kalk	0,007	0,008	0,008
Magnesia	0,022	0,020	0,022
Kali	0,087	0,084	0,090
Zucker	0,105	0,240	0,200
Glycerin	1,00	1,20	1,40

Charakteristisch für italienische Weine ist das Fehlen der Weinsäure, welche durch Traubensäure ersetzt erscheint. (Mittel. d. Bayer. Gewerbemuseums 1883. 51; Pol. J. 248. 219.)

Patente: B. J. B. MILLS, London. *Sprenstoffe. Diaspongelatine:* 92—95 Nitroglycerin, 5 bis 7 nitrierte Cellulose, 0,5—2 Alkohol. (E. P. 800 und 801. 24. Febr. 1881.) — Graf Ch. DE MONTBLANC und L. GOULARD, Paris. *Neuerungen an Apparaten zur Bereitung von Ammoniak-soda.* Umhüllung der Fällungsapparate mit Kühleylindern. (D. P. 14193. 2. Okt. 1880; Zusatz zu D. P. 8498. 20. Mai 1879.) — TH. MÜLLER, Breslau. *Herstellung von Schmucksteinen aus Zinkoxyd und Chlorzink.* Zinkoxyd wird mit Salpetersäure befeuchtet, gegläht, mit Farbstoffen gemischt, gepreßt und dann in eine konzentrierte neutrale Chlorzinklösung gelegt. (D. P. 15212. 14. Dez. 1880.) — L. NAUDIN und J. SCHNEIDER, Paris. *Verfahren zur Befreiung des Alkohols von üblem Geschmack und Geruch.* Behandlung mit nascerendem Wasserstoff (Zink oder Eisen und Säure, Kalium- und Natriumamalgam etc. (D. P. 13944. 9. Nov. 1880.)

Inhalt: Austen, P. T., und G. B. Hurff, Reduktion der Ferrisalze bei der Mafsanalyse 424. — Bach, O., Prüfung des Olivenöles 428. — Bachmeyer, W., Nachw. freier Schwefelsäure neben organ. Säuren 426. — Claesson, P., Bestimm. des Schwefels in organ. Körpern 423. — Dale, R. S., und C. Schorlemmer, Phenate der Amidbasen 422. — Divers, E., und M. Shimose, Neue Reaktion der Telurverb. 423. — Ehrlich, Neue Harnprobe 428. — Eitner, W., Ermittlung des Traubenzuckers im Leder 431. — Fischer, F., Einfluß der künstl. Beleuchtung auf die Luft in geschlossenen Räumen 429. — Föhr, Quant. Best. sehr kleiner Silbermengen 424. — Friedel, C., Äther der Phthalsäure 421. — Gal, H., Metallderivate der Amide 421. — Haas, B., Vergleich. Zuckerbestimm. 425. — Jehn, C., Ziegenbutter 425. — Kayser, R., Italien. Rotweine 431. — Kissling, R., Bestimm. des Nicotins in Tabaken 425. — Legler, L., Neues Produkt der langsamen Verbrennung des Äthyläthers 420. — Liebermann, L., Eiweißkörper der Milch 425. — Longi, A., Nachw. verschied. Säuren 422. — Mills, B. J. B., Sprengstoffe 432. — Mollenda, A., Volum. Best. der Phosphors. in Superphosphaten 423. — Montblanc, Graf Ch. de, und L. Goulard, App. zur Bereit. von Ammoniak-soda 432. — Muck, F., Best. von Chlor in Flüssigk. 423. — Müller, Th., Herst. von Schmucksteinen aus Zinkoxyd und Chlorzink 432. — Naudin, L., und J. Schneider, Verf. zur Befreiung des Alkohols von üblem Geschmack und Geruch 432. — Nessler, J., und M. Barth, Weinanalyse 425. — Palm, R., Reagenzien auf Pflanzenalkaloide 425; Nachw. und Best. der Milchsäure 425. — Penzoldt, Neue Harnprobe 428. — Pfeiffer, E., Eiweißkörper in der Kuhmilch 425. — Pieper, R., Vier metamere Benzoylanisyläthylhydroxylamine 421. — Poleck, Th., Best. des Schwefels im Leuchtgas 423. — Roberts, Wm., Angesäuerte Kochsalzlös. als Reagens auf Eiweiß und Pepton im Harn 424. — Schwab, L. C., Bildung der zusammengesetzten Äther 417. — Thomas, N. W., Bestimmung von Eisen 424. — Ulbricht, R., Bestimmung der Phosphorsäure und der Magnesia 424. —

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

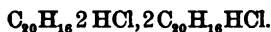
Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

Ph. Barbier, Über die flüssigen Chlorhydrate des Terpentins. Die krystallisierten Chlorhydrate des Terpentins sind sehr vollständig untersucht worden und man weiß, daß dieselben durch Entziehung der Elemente des Chlorwasserstoffes feste krystallinische Kohlenwasserstoffe geben, nämlich die mit der ursprünglichen Verbindung isomeren *Camphene*. Dagegen sind die flüssigen Chlorhydrate bis jetzt nur sehr unvollständig untersucht und man kennt die Eigenschaften der aus ihnen durch Austritt von Chlorwasserstoff entstehenden Kohlenwasserstoffe nur sehr ungenügend. Der Vf. hat diese Lücke auszufüllen versucht.

Die beiden flüssigen Chlorhydrate, welche der Untersuchung unterworfen wurden, sind: 1. das flüssige Monochlorhydrat, welches sich durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf eine alkoholische Lösung von Terpentinöl bildet; 2. das flüssige Monochlorhydrat, das durch Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff direkt auf das trockne Terpentinöl entsteht.

I. Linksdrehendes Terpentinöl, in Alkohol gelöst und mit Chlorwasserstoffgas behandelt, giebt eine Flüssigkeit, welche als eine unbeständige Verbindung von Mono- und Dichlorhydrat angesehen werden kann:



Um diese Verbindung in ein bestimmtes, flüssiges Chlorhydrat umzuwandeln, wurde Terpentinöl, welches in dem zweifachen Volum Alkohol gelöst war, mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und zwölf Stunden lang stehen gelassen. Das Terpentinöl besaß das Rotationsvermögen $[\alpha]_D = -40^\circ$. Nach der Fällung der Chlorwasserstoffverbindung durch Wasser und Austrocknung durch geschmolzenes Chlorcalcium wurde das Produkt der Destillation im Vakuum unterworfen. Man erhielt ein farbloses, öliges Liquidum von angenehm süßlichem, nicht campherartigem Geruche, bei 120° siedend (45 mm Druck). Dieses Chlorhydrat ist linksdrehend: $[\alpha]_D = -6^\circ 51'$. Drei aufeinander folgende Darstellungen ergaben stets das gleiche Rotationsvermögen, woraus sich ergibt, daß eine wohl bestimmte Verbindung vorliegt. Das spez. Gewicht ist 1,016 bei 0° . Der Brechungsexponent in bezug auf die Linie D ist 1,4826 (bei $12,5^\circ$; Winkel des Prismas $= 59^\circ 33'$; Ablenkung $35^\circ 34'$).

Mit Chlorwasserstoffsäure in ätherischer Lösung behandelt, giebt es kein Dichlorhydrat. Es enthält kein festes Monochlorhydrat, was durch Einwirkung von rauchender Salpeters. dargethan wurde. Endlich zeigt die Chlorbestimmung, daß die Substanz in der That reines Chlorhydrat war. Um daraus das entsprechende Camphen darzustellen, wurde es bei 180° mit einer alkoholischen Kalilösung in einem geschlossenen Gefäße behandelt und man erhielt einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{16}$ in Form eines farblosen, leichtflüssigen Öles von einem Geruche, der an Amylverbindungen erinnert; mit Chlorwasserstoffgas behandelt, entstand daraus ein Gemenge von festem und flüssigem Mono-

chlorhydrat. Dieses neue Terebenthen ist linksdrehend: $[\alpha]_D = -19.9'$; es siedet bei 157° ; spez. Gewicht 0,8812 bei 0° ; Brechungsexponent 1,4692.

II. Auf dieselbe Weise wurde das flüssige Chlorhydrat untersucht, welches gleichzeitig mit dem festen Isomeren entsteht, wenn man trocknes Chlorwasserstoffgas auf Terpentinöl einwirken läßt. Es ist sehr schwer, wenn nicht unmöglich, dieses Chlorhydrat in reinem Zustande zu gewinnen.

Operiert man bei 100 oder 125° , so erhält man immer eine beträchtliche Menge festes Chlorhydrat, von dem es sich nicht befreien läßt. Trotzdem hat der Vf. den Versuch ausgeführt und das flüssige Hydrat in der folgenden Weise erhalten.

Das linksdrehende Terpentinöl $[\alpha]_D = -40^\circ$ wurde bei 100° mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und im Vakuum verschiedenen Fraktionierungen unterworfen. Hierdurch erhielt man ein vollkommen farbloses Chlorhydrat, welches in einer Kältemischung von Kochsalz und Schnee nichts Festes abschied. Dieser Körper siedet bei 120° (bei 40 mm Druck). Sein spez. Gewicht ist 1,017 bei 0° ; Brechungsexponent 1,4083, er ist linksdrehend: $[\alpha]_D = -29^\circ$. Mit rauchender Salpetersäure behandelt, giebt es noch eine kleine Menge der festen Modifikation, aber dieser ungünstige Umstand beeinträchtigt das Resultat nicht, da das flüssige Chlorhydrat durch alkoholisches Kali rascher und vollständiger zersetzt wird, als sein festes Isomeres. Nach der Behandlung mit alkoholischem Kali in geschlossenen Gefäßen bei 150° gab dieses Chlorhydrat nach etwa zwölf Stunden einen flüssigen Kohlenwasserstoff, welcher nach gehöriger Reinigung folgende Eigenschaften zeigt.

Er ist eine farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, schwach an Citronenöl erinnerndem Geruche; er siedet bei 157° ; spez. Gewicht 0,8815 bei 0° und 0,8724 bei 12° . Sein Brechungsexponent für die Linie D ist 1,4704; sein Rotationsvermögen $[\alpha]_D = -40^\circ$.

Dies ist ein Camphenkohlenwasserstoff, wie sich aus der Analyse ergab. Dieses neue Terebenthen giebt, mit Salzsäuregas behandelt, wie das primitive Terpentinöl ein Gemenge von festen und flüssigen Chlorhydraten. Das feste Chlorhydrat ist rechtsdrehend. Die kleine Quantität, welche dem Vf. zur Verfügung stand, genügte nicht, das Rotationsvermögen und die chemischen Eigenschaften zu bestimmen. In einer nächsten Mitteilung wird er die Resultate seiner Untersuchungen über die flüssigen Chlorhydrate des Australens geben. (C. r. 96. 1066—69. [9.*] April.)

G. Merling, Über *Tropin*. Methyltropiniodid, Methyltropinplatinchlorid, Methyltropingoldchlorid, Methyltropin, Methyltropinmethyljodid; Oxydation des Tropins mit übermangansaurem Kalium: Überführung von Tropin in Tropigenin, Tropigeninplatinchlorid, Tropigeningoldchlorid, Nitrosotropigenin. Verhalten des Tropigenins gegen Jodmethyl: Regeneration von Tropin. Oxydation des Tropins mit Chromsäure. Tropinsäure. (Einf. Ann. 216. 329—55.)

S. Hoogewerf und **W. A. van Dorp**, Über die von dem *Chinolin* und *Lepidin* derivierenden Farbstoffe. In ihrer letzten Mitteilung (S. 311) haben die Vff. gezeigt, daß das aus Chinabasen erzeugte und durch wiederholte Destillation und Umkrystallisation seines Pikrates gereinigte Chinolin kein krystallisiertes Cyanin giebt; die alkoholische Lösung des Farbstoffes, welche man erhält, wenn man nach den Angaben von GREVILLE WILLIAMS verfährt, ist nicht mehr blau, sondern violett. Die Vff. haben seitdem gefunden, daß man sich leicht ein Chinolin (aus Chinabasen) verschaffen kann, welches sich gegen Amyljodid und kaustisches Kali genau ebenso verhält, wie das synthetische Chinolin von SKRAUP und das reine Leukolin, wenn man das Chromat eines Chinolins, welches bereits durch fraktionierte Destillation gereinigt war, aus Wasser wiederholt umkrystallisiert. Wenn man die aus dem Chromat abgeschiedene Base mit Amyljodid erhitzt und das erhaltene Produkt mit Kalilauge behandelt, so erhält man ein rotes Harz, welches eine gleichfalls rote alkoholische Lösung giebt.

Es besteht also nicht die mindeste Differenz zwischen dem Chinolin der Chinabasen, dem synthetischen Chinolin und dem Leukolin, welche als identisch betrachtet werden müssen. O. FISCHER (Ber. Chem. Ges. 16. 720) gelangt in seiner Arbeit über die Derivate des Oxychinolins zu demselben Resultate.

Wie die Vff. bereits in ihrer Mitteilung über das Cyanin ausgesprochen haben, ist es ein Gemenge von Chinolin und Lepidin, welches das Cyanin giebt*.

Aber nicht allein die Additionsprodukte, welche mit Amyljodid erhalten werden, geben bei der Behandlung mit Kalilauge Veranlassung zur Bildung eines Farbstoffes; man kann

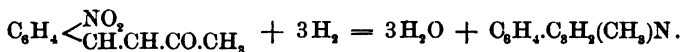
* In der oben zitierten Arbeit von O. FISCHER, welche gleichzeitig mit der Publikation der Vff. erschien, giebt jener die Möglichkeit zu, daß die Bildung des Cyanins der Gegenwart von Lepidin im Chinolin zugeschrieben werden muß.

vielmehr das Jodid auch durch andere Jodide, sowie auch durch Chloride oder Bromide ersetzen. Wenn man z. B. ein Gemenge von gleichen Teilen der Jodide des Methyllepidylammoniums und Methylchinolylammoniums in dem dreifachen Gewichte Wasser löst und der siedenden Lösung soviel Kalilauge als $\frac{3}{4}$ davon dem in dem Produkte enthaltenen Jod entspricht, zusetzt, so erhält man einen grünen Farbstoff. Seine alkoholische Lösung ist blau und giebt beim Abkühlen feine, grün gefärbte Nadeln, welche Jod enthalten. Mit Äthyljodid erhält man ein grünes krystallinisches Harz, welches eine blaue Lösung giebt; dieses scheidet beim Abkühlen kleine, grüne, jodhaltige Krystalle ab. Äthylbromid giebt einen ähnlichen Farbstoff; ebenso Benzylchlorid.

Die Vff. sind damit beschäftigt, diese Reaktionen, welche einiges Interesse zu besitzen scheinen, zu studieren und dieselben auch noch auf andere Additionsprodukte des Chinolins und Lepidins und ihrer Substitutionsprodukte auszudehnen. Sie hoffen dann zu gleicher Zeit zu entscheiden, ob außer dem Lepidin noch andere Methylchinoline dieser Kondensation fähig sind.

Die Produkte, welche BABO (Jahresber. 1857. 407) unter dem Namen *Methylirisin* und *Äthylirisin* beschrieben hat, gehören wahrscheinlich derselben Klasse Farbstoffe an. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 2. 41—43. Ende Mai.)

Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning. *Verfahren zur Darstellung von Methylchinolin aus o-Nitrobenzylidenaceton.* (D. P.). Das o-Nitrobenzylidenaceton geht bei Behandlung mit Reduktionsmitteln in Methylchinolin über:



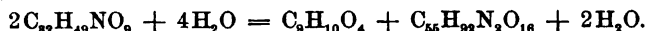
Das Methylchinolin ist mit Wasserdämpfen flüchtig, Siedep. 240° . Es soll zur Darstellung von Azofarbstoffen benutzt werden. (Chem. Ind. 6. 139.)

Emil Bosetti, *Studien über das officinelle Veratrin*. Das reine officinelle Veratrin besteht aus einem sehr innigen, äußerlich amorphen Gemische zweier anscheinend isomeren Alkaloide der Formel $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{NO}_9$, von denen das eine krystallisierbar und in Wasser so gut wie unlöslich — krystallisiertes Veratrin (Cevadin von WRIGHT und LUFF) — das andere nicht krystallisierbar, aber in Wasser löslich ist — Veratridin (lösliches Veratrin von WEIGELIN, E. SCHMIDT und KÖPPEN). Relativ kleine Mengen des ersteren Alkaloides reichen hin, um das letztere in Wasser unlöslich zu machen, und geringe Mengen des letzteren genügen wiederum, um ersteres an der Krystallisation zu hindern. Daher gelingt es weder die krystallisierbare Base durch Umkrystallisieren des käuflichen Veratrins aus Lösungsmitteln darzustellen, noch das wasserlösliche Veratrin durch Ausziehen des käuflichen Präparates mit Wasser zu gewinnen.

Durch Kochen mit alkoholischer Barythydratlösung werden diese beiden Alkaloide in folgender Weise gespalten: a. Krystallisiertes Veratrin (Cevadin von W. und L.): $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{NO}_9$, zerfällt in Angelikasäure und in amorphes Cevadin, $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{NO}_9$, im Sinne folgender Gleichung:



b. Veratridin (wasserlösliches Veratrin von WEIGELIN, E. SCHMIDT und KÖPPEN): $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{NO}_9$, von dergleichen Zusammensetzung wie das krystallisierte Veratrin, soweit die gefundenen analytischen Daten und das Studium der Spaltungsprodukte geeignet sind, dies zu beweisen (vielleicht auch identisch mit dem Veratrin von WRIGHT und LUFF), spaltet sich in Veratrumsäure und in eine amorphe Basis, das Veratroin: $\text{C}_{55}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_{16}$, im Sinne folgender Gleichung:



Bei längerer Berührung mit Wasser oder bei kurze Zeit andauerndem Erhitzen seiner wässrigen Lösung auf 100°C . geht das Veratridin zunächst in veratrumsaures Veratroin:



über, welches alsdann durch verdünnte Säuren in Veratroin und Veratrumsäure weiter zerlegt wird.

In dem officinellen Veratrin ist allerdings eine mit dem krystallisierten Veratrin isomere Basis enthalten, dieselbe ist jedoch nicht nur als eine Modifikation des Veratrins anzusehen, sondern unter den oben gemachten Voraussetzungen als ein wirkliches Isomeres des Veratrins: Veratridin, anzusprechen. Keineswegs ist jedoch letztere Basis als ein Gemisch von Basen, Zersetzungsprodukten und Salzen zu betrachten, wie es nach der Ansicht von WRIGHT und LUFF der Fall sein soll.

Die von E. SCHMIDT und KÖPPEN beschriebene amorphe Modifikation des Veratrins

Wird es durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so giebt es eine gelbe Lösung, welche abgedampft und wie oben beschrieben, mit Alkohol und Äther behandelt wurde. Das Chlorhydrat scheidet sich dadurch krystallinisch ab und bildet nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol kleine gelbe, gut ausgebildete, wasserfreie Krystalle von der Formel:

$C_9H_8(OH)N \cdot \overset{Cl}{C_9H_7OH}$. Durch Behandlung mit einer äquivalenten Menge Silberoxyd gab die gelbe Lösung dieses Chlorhydrates Chlorsilber und eine rote, stark alkalische Lösung, welche mit Salzsäure wiederum in das gelbe Chlorhydrat übergeht. Das letztere bildet mit Goldchlorid einen krystallinischen, schön gelben Niederschlag, welcher sich aber bald freiwillig zersetzt und bräunt. Mit Quecksilberchlorid entsteht ebenfalls ein krystallinisches, gelbes Doppelchlorid. (C. r. 96, 1269—71. [30.*] April.)

L. Naudin, *Untersuchungen über das Angelikaöl der Wurzeln (Angelika officinalis)*. Nachdem der Vf. das Öl der Samen untersucht hat (82. 183), hat er sich nun auch mit dem Öle der Wurzeln beschäftigt. Dasselbe wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen und bildet eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, welche sich im Lichte gelb färbt; spez. Gewicht 0,875 bei 0°. Es absorbiert Sauerstoff und verharzt langsam, ohne sich merklich zu färben. Durch Destillation wurden fünf Fraktionen gewonnen: 1. von 163—167° (50 g); 2. 167—175°; 3. 175—280°; 4. 280—330° (zusammen 25 g), und 5. ein halbfüssiger Anteil, der schwer destilliert. Bei wiederholtem Rektifizieren dieser Fraktionen zeigte sich bald, daß der Siedepunkt rasch über den höchsten vorher beobachteten stieg. Durch Sieden allein findet also bereits Polymerisation statt; allein eine intensivere Einwirkung der Wärme spaltet diese Polymeren wieder in leichtere, noch nicht untersuchte Produkte. Um die Substanzen, aus denen das Öl besteht, zu isolieren, ohne dieselben wesentlich zu verändern, wurde die Destillation im Vakuum unter Zusatz von etwas Natrium ausgeführt. Man erhält in dieser Weise zuerst 75 p. c. einer sehr beweglichen, farblosen, im Lichte unveränderlichen Flüssigkeit, welche schwach nach Pfeffer riecht und bei 166° siedet; sie besitzt die Zusammensetzung eines isomeren Terebenthens; ihre Dampfdichte ist 0,870 bei 0°. Dieses Terpen ist rechtsdrehend. Die absolute Drehung für eine Dicke von 200 mm beträgt +5°39'. Durch 30 Tage lang fortgesetztes Erhitzen auf 100° in geschlossenem Rohre wurde es etwas dicker, und der pfefferartige Geruch etwas stärker. Das Drehungsvermögen sank auf +4°1' herab. Dieses Terpen giebt ein flüssiges Chlorhydrat, ohne daß ein festes dabei abgeschieden wird; selbst nicht nach einer Aufbewahrung von mehreren Monaten oder durch eine Temperaturniedrigung auf —20°. Der Vf. schlägt für dieses Terpen den Namen *β-Terebangelen* vor, um es von seinem Isomeren aus dem Öl der Samen zu unterscheiden.

Aus den Resultaten seiner Untersuchungen schließt der Vf., daß das Angelikaöl der Wurzeln aus einem einzigen Terpen besteht, welches im käuflichen Öl mit verschiedenen Polymeren gemischt ist. Diese letzteren haben sich schon durch das bloße Erhitzen beim Destillieren des Öles mit Wasserdampf gebildet. Die Menge dieser Polymeren nimmt mit der Zeit zu. (C. r. 96. 1152—54. [16.*] April.)

E. Erdmann und **G. Schultz**, *Über Hämatoxylin und Hämatein*. Die Vff. waren in den Besitz einer größeren Menge Hämatoxylin gekommen, welches sich in krystallinischen, harten Krusten bei längerem Stehen eines Blauholzextraktes in den Kufen abgesetzt hatte. Dasselbe wurde nach der bereits von O. LINNÉ ERDMANN angewendeten Methode gereinigt. Von einer Elementaranalyse wurde abgesehen, da die von GERHARDT aufgestellte Formel $C_{16}H_{14}O_6$ nach der Analyse von ERDMANN, HESSE u. a. wohl unzweifelhaft feststeht. Unsicherer dagegen erschien die Analyse des von F. REIM (Ber. Chem. Ges. 4. 330) dargestellten und von ihm als $C_{16}H_{14}O_6(C_2H_5O)_6$ formulierten Acetylderivates. Abgesehen davon, daß die Bildung von Resorcin neben Pyrogallussäure bei der trocknen Destillation des Hämatoxylins, welche von R. MEYER (Ber. Chem. Ges. 12. 1393) zuerst nachgewiesen wurde und durch die Vff. bestätigt werden kann, für das Vorhandensein von fünf Hydroxylgruppen im Hämatoxylin spricht, kann in diesem Fall die Elementaranalyse des Acetylderivates nicht als beweisend angesehen werden, wenn man die für fünf und für sechs Acetylgruppen berechneten Zahlen vergleicht. Es wurde daher eine Bestimmung der Acetylgruppen versucht.

Die Überführung des Hämatoxylins in das Acetylderivat durch Chloracetyl geht äußerst glatt vor sich; der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkrystallisierten schönen weißen Nadeln liegt bei 165 bis 166°. Die alkoholische Lösung derselben wird durch Eisenchlorid nicht mehr gefärbt; es ist daher anzunehmen, daß alle Hydroxylgruppen ersetzt sind.

Da Kalilauge auch bei großer Verdünnung beim Kochen das Hämatoxylin unter Bildung von Ameisensäure zersetzt, so wurde zur Verseifung des Acetylderivates Barytwasser angewandt, welches diese Einwirkung auf Hämatoxylin nicht zeigt. Die Verseifung erfolgt beim Kochen leicht unter Bildung eines blauen Barytlackes. Der überschüssige

Baryt wurde durch Einleiten von Kohlensäure und Kochen gefällt und in dem farblosen Filtrat das als essigsaures Salz gelöste Barium durch Fällung mit Schwefelsäure bestimmt. Diese Methode ergab jedoch keine konstanten Werte; der Fehler rührte daher, daß Hämatoxylins mit Barytwasser gekocht nach Behandlung mit Kohlensäure noch sehr beträchtliche Mengen von Barium in Lösung hält, sei es nun, daß die Bariumverbindung durch Kohlensäure nicht vollständig zersetzt wird, oder daß der kohlensaure Baryt sich als solcher in einer Hämatoxylinslösung leichter löst. Die gefundenen Werte mußten infolge dessen zu hoch sein. Es blieb daher nichts übrig, als die gebildete Essigsäure nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Abfiltrieren des schwefelsauren Baryts abzudestillieren und im Destillate zu bestimmen. Letzteres geschah in zwei Fällen mit titrierter Natronlauge, in einem dritten durch Neutralisieren mit kohlensaurem Baryt, Abdampfen und Bestimmung des Bariums als BaSO_4 . Die erhaltenen Zahlen stimmten sehr gut für die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_5$.

Das *Hämatoein*, welches von Ö. LINNÉ ERDMANN bekanntlich durch Oxydation der ammoniakalischen Lösung von Hämatoxylins an der Luft und durch Fällen mittels Essigsäure als rotbrauner Niederschlag erhalten wurde, haben die Vff. wiederholt dargestellt und gefunden, daß die Ausbeute und Reinheit des Produktes sehr abhängig ist von der Dauer der Oxydation. Sie erhielten es in der Form von silberglänzenden, prachtvoll flimmernden Krystallblättchen, welche wasserfrei sind und beim Zerreiben ein rotes Pulver geben. Versuche, welche zur quantitativen Ermittlung des durch ammoniakalische Hämatoxylinslösung absorbierten Sauerstoffs angestellt wurden, zeigten, daß die Oxydation bei der Bildung von Hämatoein nicht stehen bleibt, sondern gleichmäßig fortschreitet, wenn auch der Gewichtszunahme nach diese Grenze längst überschritten ist. Die Elementaranalyse ergab die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_6$. Ein Stickstoffgehalt (BENEDIKT) konnte nicht nachgewiesen werden. Durch Anwendung von Reduktionsmitteln (schweflige Säure oder Zink und Schwefelsäure) wurde dieses Hämatoein zwar rasch entfärbt und gelöst, aber eine Zurückführung in Hämatoxylins war nicht möglich. Das Hämatoxylins dagegen, welches REIM (Ber. Chem. Ges. 4. 331) durch Oxydation des Hämatoxylins erhalten hat, ist jedenfalls von dem obigen und dem von ERDMANN erhaltenen verschieden, obgleich beide dieselbe empirische Zusammensetzung haben. (LIEB. Ann. 216. 232—240.)

C. Loring Jackson und A. E. Menke, Über einige Substanzen aus der *Curcuma-wurzel*. (Fortsetzung von 81. 726.) Die Vff. haben die Einwirkung von naszierendem Wasserstoff und von Brom studiert. Es hat sich hierbei folgendes ergeben. Curcumin, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_4$, nimmt durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff zwei Atome H auf. Das hierdurch gebildete Dihydrid geht leicht durch Verlust von einem Molekül Wasser in ein Anhydrid über. Das Anhydrid des *Diäthyleurcumin-dihydrid* wird wohl weniger leicht durch oxydierende Agenzien angegriffen, als das *Diäthyleurcumin*, aber die Produkte sind dieselben, nämlich Äthylvanillinsäure und eine Spur von Äthylvanillin. — Mit Brom erhält man ein Tetrabromid, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Br}_4\text{O}_4$, welches leicht in Vanillin übergeht, wenn es mit Substanzen behandelt wird, die das Brom beseitigen. Mit überschüssigem Brom entsteht ein Bromid von der Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Br}_5\text{O}_4$. Dieses Pentabromcurcumin-dibromid wird in neutraler oder saurer Lösung nur schwer oxydiert. (Amer. Chem. Journ. 4. 360—368.)

C. Loring Jackson und A. E. Menke, Über das *Curcumaöl*. In der Fraktion des Curcumaöles, welche zwischen 193° und 198° bei 60 mm Druck siedet, wurde eine Substanz von der Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}$ nachgewiesen, welche die Vff. *Turnmerol* nennen. Ihre alkalische Natur zeigt sich durch folgende Reaktion.

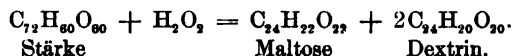
1. Umwandlung in $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{Cl}$ durch Salzsäure oder Phosphorthrichlorid; das Chlor kann durch die gewöhnlichen Agenzien beseitigt werden. 2. Bildung einer Verbindung $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{ONa}$ durch Einwirkung von Natrium und 3. Bildung des Isobutyläthers, $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{OC}_4\text{H}_9$. Daß das Turnmerol zu den Paraverbindungen der aromatischen Reihe gehört, wurde durch seine Umwandlung in Terephtalsäure durch Behandlung mit einer heißen überschüssigen wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat nachgewiesen. (Amer. Chem. Journ. 4. 368—74.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

F. Falk, Über die *Einwirkung von Verdauungssäften auf Fermente*. Das invertierende Ferment der Hefe wird nach F. durch Trypsin und faulendes Pankreasinfus nicht geschädigt, wohl aber durch Galle, welche das Invertin fällt, wenigstens bei mehrstündigem Zusammenstehen. Der Einfluß des Speichels und Magensaftes läßt sich nicht untersuchen, da diese Sekrete selbst Rohrzucker invertieren. Die Alkoholgärung wird durch Speichel, Pankreassekret und Galle durchaus nicht behindert, dagegen durch Magensaft, aber auch schon durch Salzsäure von gleicher Konzentration. Die Bakterienfäulnis wirkt

in kurzer Zeit zerstörend auf Hefe ein. (DU BOIS-REYMOND's Arch. 1882. 187; Med. C.-Bl. 21. 332.)

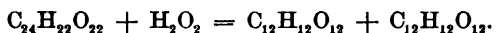
G. Chicandard, Über die *Brodgärung*. Nach den Arbeiten von PAYEN, MUSCULUS, O'SULLIVAN, BROWN und HERON und anderen über die Stärke und deren Derivate ist eine Theorie über die Brodgärung aufgestellt worden, deren Grundzüge folgende sind: Die Stärke spaltet sich unter dem Einfluß des Cerealins (Diasase des Getreides) durch Hydratation in Maltose und Dextrin:



Das Dextrin nimmt Wasser auf und wird zu Maltose:



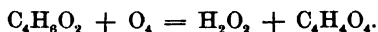
Die Maltose fixiert unter dem Einfluß einer aus der Hefe abgeschiedenen Diasase (Sucrase von DUCLAUX, Zythozymase von BÉCHAMP) die Elemente des Wassers und geht in Dextrose und Lävulose über:



Diese beiden Glykosen erleiden dann die Alkoholgärung:



Endlich kann der Alkohol durch Oxydation etwas Essigsäure geben:



Das Ferment bei dieser Gärung würde nach ENGEL *Saccharomyces minor* sein.

Diese Theorie, obgleich sie Annahme gefunden hat, steht mit den Thatfachen nicht im Einklang. Die Spaltung der Stärke durch das Cerealins oder die verschiedenen Diasasen, welche DUCLAUX unter dem Namen Amylase zusammenfaßt, tritt nur ein, wenn die Stärke durch die Wärme modifiziert, also in Stärkekleister umgewandelt ist. Die rohe Stärke wird durch Amylase nicht angegriffen und schon das erste Glied der obigen Reaktionsreihe ist unmöglich; ebenso ist das letzte nicht zulässig, weil die Gegenwart von Alkohol niemals bewiesen worden ist, obwohl zahlreiche Forscher danach gesucht haben. (DUCLAUX, welcher in seiner Mikrobiologie die Umwandlung der Stärke annimmt, leugnet die Bildung von Alkohol unbedingt.)

Wenn man erwägt, daß von den beiden Hauptbestandteilen des Mehles, Stärke und Kleber, der letztere direkt gärungsfähig ist (eine Eigenschaft, welche seit langer Zeit in den Stärkefabriken benutzt wird, wo durch die Fäulnis des Klebers durchaus nicht die Zerstörung des rohen Stärkemehls herbeigeführt wird), so begreift man den Irrtum, welcher begangen wird, indem man die Stärke als die gärungsfähige Substanz im Brote annimmt und dabei den Kleber übersieht. Endlich hat SCHEURER-KESTNER in einer im Jahre 1880 veröffentlichten Arbeit gezeigt, daß Fleisch, in gärenden Brotteig gebracht, verdaut wird; er nahm deshalb an, daß bei der Brotgärung ein Verdauungsferment gebildet wird, aber er hat dieses Ferment nicht aufgesucht und keine Schlüsse auf die Natur der Brotgärung daraus gezogen.

Diese Thatfachen lassen sich schwer mit der obigen Theorie in Einklang bringen. Folgende Versuche, welche der Vf. ausgeführt hat, stehen ebenfalls damit im Widerspruch und können vielleicht als Ausgangspunkt einer neuen Theorie dienen.

Es wurden mit kaltem Wasser maceriert: 1. Mehl, 2. Sauerteig, 3. Hefeteig, 4. Brot und darin die Stärke, der Zucker und die Eiweißkörper bestimmt, und zwar mit folgenden Resultaten:

1. Lösliche Stärke fand sich weder im Mehl, noch in den beiden Teigen, wohl aber in großer Menge im Brot.

2. Gleiche Mengen reduzierender Zucker (0,90 g Glykose entsprechend) wurden gefunden in 100 g Mehl, in 160 g der beiden Teige und in 140 g Brot. Da diese drei Mengen äquivalent sind, so hat der Zucker, welcher normal im Mehl vorhanden ist, keine Zersetzung erlitten.

3. Im Mehl fand sich Eiweiß, welches durch Wärme koagulierbar und durch Salpetersäure und durch Ferrocyankalium fällbar ist. Aus den beiden Teigen konnte kein durch Wärme koagulierbares Albumin extrahiert werden, wohl aber Eiweißkörper, welche durch Salpetersäure und Ferrocyankalium niedergeschlagen werden, sowie Peptone, welche durch die genannten Reagenzien nicht, dagegen durch Tannin gefällt werden. Die Teige wurden in dem Moment genommen, als das Brot in den Ofen gebracht wurde.

Im Brote endlich fand man keine durch Tannin, Sublimat etc. fällbaren Eiweißkörper oder Peptone.

Die mikroskopische Untersuchung ergab die völlige Abwesenheit von *Saccharomyces* im Sauerteig und die progressive Verminderung der Zellenzahl von *Saccharomyces cerevisiae*, welche in den Hefeteig gebracht worden waren. Sehr bestimmt konnten in beiden Fällen zahlreiche mit Bewegung begabte, bald isoliert, bald paarig verbundene Mikroben von verschiedener Länge beobachtet werden, welche der Vf. für Bakterien hält. Die Entwicklung dieser Bakterien erfolgt sehr rasch im Hefeteig; sie konnten im Wasser kultiviert werden, in welchem Hefe suspendiert war, was zu der Annahme führt, daß die Bierhefe die Entwicklung dieser Mikroben begünstigt. Die Analyse des Gases endlich, das bei dieser Gärung entwickelt wurde, ergab einen Gehalt von 70 p. c. Kohlensäure. Der Rest bestand aus Wasserstoff und Stickstoff. Das Gas hat also eine analoge Zusammensetzung wie das bei der Fäulnis der Eiweißkörper sich entwickelnde.

Aus diesen Thatsachen zieht der Vf. folgende Schlüsse:

1. Daß die Brotgärung nicht in einer Hydratation der Stärke mit darauffolgender Alkoholgärung besteht.
2. Sie wird durch keine *Saccharomyces* bewirkt.
3. Sie besteht in der Umwandlung eines Teiles der unlöslichen Eiweißkörper des Klebers in lösliche Albumine und dann in Peptone.
4. Die Stärke wird nur durch das Backen verändert und zum großen Teil in lösliche Stärke und etwas Dextrin umgewandelt, und zwar namentlich an denjenigen Stellen des Brotes, welche am stärksten erhitzt waren.
5. Das Agens der Brotgärung ist eine Bakterie, welche sich normal im Teig entwickelt, und deren Entwicklung durch die Bierhefe bloß beschleunigt wird. (C. r. 96. 1585—88. [28.*] Mai.)

A. B. Griffiths, *Mikrochemische Studien über den Zellinhalt einiger Pflanzen*. (Journ. Chem. Soc. 43. 195—197; C.-Bl. 1883. 273.)

J. B. Lawes, J. H. Gilbert und B. Warrington, Beiträge zur *Chemie der Elfenbeins*. (Journ. Chem. Soc. 43. 208—223; C.-Bl. 1883. 273.)

B. Schulze, *Zur Chemie des Asparagins*. Das Asparagin wird sowohl bei gewöhnlichem Kochen, als auch selbst beim Kochen unter einem bis zu drei bis vier Atmosphären gesteigerten Druck nur in geringer Menge zerlegt, und auch das Kochen bei Gegenwart saurer Pflanzensäfte bringt keinen, oder wenigstens keinen ins Gewicht fallenden Verlust an Stickstoff mit sich. Es wird demnach beim Dämpfen asparaginhaltiger Substanzen, z. B. der Kartoffeln, selbst wenn dieselben unter Druck gedämpft werden, das Asparagin größtenteils unverändert bleiben und in die hierbei gewonnenen landwirtschaftlichen Futterstoffe übergehen. Da nun das Asparagin im Pflanzenreiche sehr verbreitet und in gewissen Futtermitteln, wie in Weidepflanzen, den Malzkeimen, der Schlempe etc., überaus reichlich vorhanden ist, ferner bezüglich seines Nährwertes durch zahlreiche am landwirtschaftlichen Institut zu Breslau ausgeführte Fütterungsversuche, deren Resultate auch durch ähnliche Untersuchungen von ZUNTZ bestätigt wurden, dargethan ist, daß dasselbe ein Nahrungstoff ist, welcher eiweißsparend wirkt und namentlich auf die Milchproduktion einen fördernden Einfluß ausübt, so ist die Gewißheit, daß das Asparagin beim Kochen und Dämpfen der Futterstoffe nicht in erheblichen Mengen zersetzt wird, für die Beurteilung des Wertes der letzteren von nicht zu unterschätzender Bedeutung. (L. V.-St. 29. 233—240.)

Kossel, *Zur Chemie des Zellkerns*. I. *Quantitative Bestimmung des Nucleins*. Gesetzmäßige quantitative Beziehungen, die innerhalb lebender Organe zwischen der Phosphorsäure einerseits und stickstoffhaltigen Substanzen andererseits obwalten, haben vielfach das Interesse der Physiologen auf sich gelenkt. Im Pflanzenreiche beobachtete man, daß zugleich mit der Neubildung stickstoffhaltiger Gewebe auch eine Zunahme der Phosphorsäure in den betreffenden Geweben erfolge.

Im Tierreiche führten quantitative Untersuchungen über die Ausscheidungsprodukte zu einem ähnlichen Ergebnisse, und man fand, daß der Urin eines hungernden Organismus auf eine bestimmte Menge Stickstoff auch eine bestimmte Menge Phosphorsäure enthält. Ferner erkannte man, daß unter solchen Verhältnissen, wo der Körper mehr Stickstoff in der Nahrung aufnimmt, als er im Harn ausscheidet, auch die Menge der Phosphorsäure in der Nahrung größer ist als in den Extrakten, und ergibt sich hieraus, daß mit dem Ansatz von stickstoffhaltigem Material auch ein Ansatz von Phosphorsäure Hand in Hand geht. Diese und ähnliche Erscheinungen führten zu der Annahme einer Verbindung der Eiweißkörper mit Phosphaten oder mit Phosphorsäure. Die Frage, ob das Nuclein bei den erwähnten Vorgängen beteiligt ist, hat Vf. zu weiteren Versuchen veranlaßt, wodurch uns Aufschluß über jene Frage gegeben wird.

Das vom Vf. angewandte Verfahren war folgendes: Das betreffende frische Organ

wurde fein gehackt und gewogen, sodann zerrieben, mit wenig Gerbsäurelösung und gewöhnlicher verdünnter Salzsäure übergossen und gut durchgeknetet. Der Brei wird durch ein kleines Filter von aschearmem Papier filtriert und zuerst mit sehr verdünnter Salzsäure, dann mit siedendem Alkohol und zuletzt mit Äther extrahiert. Die extrahierte Organmasse wird ätherfeucht in einer grossen Platinschale angezündet. Die grössten- teils verkohlte Substanz wird mit Soda und Salpeter verbrannt, in der Schmelze die Phosphorsäure bestimmt und das Resultat als Nucleinphosphorsäure bezeichnet. Zu der Bestimmung der Nucleinphosphorsäure im Eiter und in der Hefe wird die Gerbsäure nicht angewandt, sondern der Eiter oder der mit Wasser aufgerührte Hefebrei mit verdünnter Natronlauge bis zur trüben Lösung versetzt und ein Überschuss von Salzsäure und Alkohol zugefügt, der Niederschlag abfiltriert, erst mit kaltem, dann mit siedendem Alkohol ausgewaschen und mit Soda und Salpeter verascht etc.

Die Quantität der in dieser Weise gefundenen Nucleinphosphorsäure wird in allen Fällen mit folgenden Werten verglichen: 1. mit dem Gewicht des feuchten Organs und 2. mit der Gesamtmenge der Phosphorsäure des betreffenden Organs.

Die Bestätigung dafür, daß die gefundenen Phosphorsäurezahlen wirklich dem Nuclein- gehalte der betreffenden Organe entsprechen, liefert eine Vergleichung derselben mit dem mikroskopisch erkennbaren Kernreichtum der betreffenden Gewebe. Besonders auffallend ist das Verhältnis des leukämischen Blutes zum normalen, ferner die Vergleichung des Muskels in erwachsenem Zustande mit dem kernreicheren embryonalen Muskel, endlich des frischen Eiters mit dem degenerierten. Ausser der Phosphorsäure traten als charakteristische, den Eiweissstoffen nicht zukommende Zersetzungsprodukte der Nucleine noch Guanin, Hypoxanthin und Xanthin auf. Es giebt auch Körper, die man ihrer Eigenschaft nach mit Recht als Nuclein bezeichnet, die aber bei der Zersetzung weder Hypoxanthin noch Xanthin oder Guanin liefern. Diese Nucleine stehen freilich zu den übrigen dieser Gruppe insofern in einem Gegensatz, als sie nicht aus zellenreichem, lebensfähigem Ge- webe stammen, also auch nicht Bestandteile des Zellkernes sein können.

II. *Bestandteile von Guanin aus Nuclein, Verhalten der stickstoffreichen Basen des Tierkörpers unter physiologischen und pathologischen Bedingungen.* Früher war der Ursprung des Hypoxanthins und Xanthins im Tierkörper in falscher Richtung, nämlich in den Eiweisskörpern gesucht worden. Vf. hat nun gezeigt, daß das Nuclein als die Quelle dieser Körper im Organismus anzusehen ist, sowie auch, daß tierische und pflanzliche Organe beim Kochen mit Säuren mehr Hypoxanthin und Xanthin liefern, als man bisher annahm. Als Begleiter des Hypoxanthins und Xanthins findet sich in vielen tierischen Organismen und auch in der Hefe das Guanin, welches durch Einwirkung der Salpeter- säure in Xanthin übergeführt wird, und es entsteht das Guanin neben dem Hypoxanthin und Xanthin aus dem Nuclein. Eine Schlussfolgerung ergiebt, daß nach den angeführten Versuchen und Thatsachen Guanin durch Oxydation Guanidin, und dieses Harnstoff bildet, und lassen sich die Substanzen, die somit in einer genetischen Beziehung zu einander stehen, in eine Reihe bringen, deren letztes Glied auf der einen Seite der Harnstoff und auf der anderen Seite der Zellkern ist. Eine Beziehung des Hypoxanthins zur Bildung der Harnsäure sei hier nicht unerwähnt. Die Muskeln solcher Organismen, welche als Hauptprodukt des Stoffwechsels die Harnsäure ausscheiden, sind viel reicher an Hypo- xanthin, als die des Menschen und Pferdes. (Ztschr. f. Physiol. Chem. 7. 7; Arch. Pharm. [3.] 21. 389—391.)

H. Seemann, *Über das Vorhandensein freier Salzsäure im Magen.* Der Vf. kon- statiert, wie EWALD, daß die Gegenwart von Pepton die Reaktion auf Salzsäure mit Methylviolett erheblich stört, so daß in einer einprozentigen Peptonlösung 4 p. m. Salz- säure dazu gehören, um eine deutliche Reaktion zu geben, und fügt hinzu, daß dasselbe auch für die von UFFELMANN angegebene Reaktion mit Weinfarbstoff gilt. Vf. selbst hat sich einer ursprünglich von HEHNER für die Prüfung von Essig auf Mineralsäure benutzten Methode bedient, welcher folgende Idee zu grunde liegt. Wenn man ein Ge- misch von einer organischen und einer unorganischen Säure genau neutralisiert, eindampft und glüht, so reagiert der Rückstand infolge des Verbrennens der organischen sauren Salze zu kohlensauern alkalisch, und zwar entspricht der Grad der Alkaleszenz, der sich durch eine Säure von bekanntem Gehalt feststellen läßt, genau der Menge der in der Mischung vorhandenen organischen Säure. Dagegen werden die unorganischen Salze nicht verändert; sind unorganische Säuren in dem Gemisch vorhanden, so wird nun zur Neu- tralisierung der Asche weniger Säure verbraucht, als vorher zur Neutralisierung der Säuren Alkali. Die Differenz entspricht dem Gehalt an Mineralsäure. Bei der Ausführung macht sich ein kleiner Fehler bemerkbar durch Verflüchtigung von Alkali, ein anderer, in der umgekehrten Richtung wirkend, liegt in der alkalischen Reaktion der Asche der Nahrungs- mittel. — Bei fünf gesunden Individuen ergab sich mit Hilfe dieser Methode, daß die saure Reaktion, wiewohl minimal, eine halbe Stunde nach Aufnahme der Nahrung beginnt;

nach $\frac{3}{4}$ Stunden enthält der ausgepumpte Magensaft schon 2—3 p. m. Salzsäure, nach drei Stunden ist das Maximum mit nahezu 6 p. m. (officinelle) Salzsäure erreicht. Der Harn wurde während der Sekretion des Magensaftes alkalisch. — Auch in einigen pathologischen Fällen wurde der Magensaft untersucht, jedoch nur in Beziehung auf seine Acidität im allgemeinen. (Ztschr. f. klin. Med. 5. 772; Med. C.-Bl. 21. 357.)

B. H. Chittenden und J. S. Ely, Über die Alkalinität und die diastatische Wirkung des menschlichen Speichels. Der menschliche Speichel besitzt in der Regel eine alkalische Reaktion, doch ist über den Grad der Alkalinität wenig bekannt. HERTER (HOPPE-SEYLER, Physiolog. Chemie S. 192) fand in dem Sekrete der Submaxillardrüse des Hundes 0,090 p. c. Natriumcarbonat. Neue Untersuchungen haben gezeigt, daß ein geringer Zusatz von Natriumcarbonat zum Speichel seine diastatische Wirkung bedeutend vermindert. Es schien daher von Interesse, den Alkaligehalt im normalen gemischten Speichel zu bestimmen. Die Vff. haben 52 Proben Speichel unter verschiedenen Umständen gesammelt und darin im Durchschnitt 0,08 p. c. Natriumcarbonat gefunden. Hierbei zeigte sich bei einigen Personen eine gewisse konstante Differenz. In der Mehrzahl jedoch schwankte diese innerhalb sehr enger Grenzen. Der durch dasselbe Individuum zu verschiedenen Zeiten secretierte Speichel besitzt innerhalb gewisser Grenzen eine alkalische konstante Reaktion; dagegen wurde eine dem verschiedenen Grade der Alkalinität entsprechende Differenz in der diastatischen Wirkung nicht beobachtet. (Amer. Chem. Journ. 4. 329—33.)

A. Béchamp, Über die Zymase der Frauenmilch. Die Kuhmilch enthält außer dem Casein noch zwei verschiedene Eiweißkörper, von denen der eine, nachdem er durch Alkohol gefällt ist, in Wasser löslich bleibt; dies ist die Galaktozymase, welche Stärkekleister verflüssigt, ohne die Stärkesubstanz zu saccharifizieren. Aus der Arbeit von DUMAS und CAHOUS über die Eiweißkörper geht hervor, daß das Casein der Frauenmilch nicht absolut identisch mit dem der Kuhmilch ist; übrigens hat DUMAS gezeigt, daß die Frauenmilch durch Säuren unter denselben Bedingungen wie die Kuhmilch nicht koaguliert wird. Der Vf. hat die Methode, nach welcher er die Kuhmilch analysiert hat, auch bei der Frauenmilch anzuwenden versucht, doch ohne Erfolg. Dies rührt daher, daß die Eiweißkörper bei anderen Milcharten nicht die gleichen sind, worüber der Vf. in nächster Zeit genauere Mitteilung machen wird. Für jetzt bemerkt er nur folgendes als bestimmt nachgewiesen.

Die Zymase der Frauenmilch verflüssigt und saccharifiziert unter den gleichen Umständen den Stärkekleister mit fast derselben Intensität wie die Diastase; übrigens ist das Rotationsvermögen dieser Zymase bedeutend größer als das der Galaktozymase der Kuhmilch. Um die saccharifizierenden Eigenschaften der Frauenmilchzymase zu zeigen, braucht man sie nicht im reinen Zustande anzuwenden, sondern es genügt, wenn man folgendermaßen verfährt.

Da die Frauenmilch im normalen Zustande alkalisch reagiert, so wird sie durch Salpetersäure schwach angesäuert und dann wenigstens mit dem dreifachen Volum Alkohol von 95° versetzt. Der Niederschlag, welcher sehr voluminös ist, wird auf einem Filter gesammelt, mit schwächerem Alkohol (zur Entfernung des Milchzuckers) gewaschen, mit Aether bis zur völligen Extraktion des Fettes behandelt und dann mit destilliertem Wasser wieder aufgenommen. Nach einigen Stunden der Berührung erhält man nach dem Filtrieren eine Flüssigkeit, welche in hohem Grade die Eigenschaft besitzt, den Stärkekleister zu verflüssigen und zu saccharifizieren.

20—30 ccm Milch genügen zur Ausführung dieses Versuches; wenn man zur Wiederaufnahme des Niederschlages nicht mehr als 10 ccm Wasser angewendet hatte, so kann die erhaltene Lösung 20—30 ccm Stärkekleister mit $\frac{1}{25}$ Stärkegehalt verflüssigen und saccharifizieren. (C. r. 96. 1508—9. [21.*] Mai.)

Kleine Mitteilungen.

Untersuchung eines Apfelmestes und des aus demselben dargestellten Weines, von R. KAYSER. Der Vf. hat Borsdorfer Äpfel zerkleinert, ausgepresst und den so hergestellten Most für sich und nach vollendeter Gärung untersucht. 100 ccm enthielten:

	Most (filtriert)	Wein
Alkohol	—	5,80 cem
Extrakt	16,25 g	2,36 g
Mineralstoffe (Asche)	0,35	0,31
Äpfelsäure	0,33	0,31
Essigsäure	—	0,080
Zucker	12,50	0,750
Pektinstoffe	0,62	Spur
Kalk	0,025	0,024
Magnesia	0,018	0,018
Kali	0,106	0,105
Phosphorsäure	0,024	0,022
Schwefelsäure	0,009	0,008
Glycerin	—	0,680

Weinsäure und Citronensäure waren nicht vorhanden. Danach unterscheidet sich Apfelwein von Traubenwein eigentlich nur durch das vollständige Fehlen von Weinsäure und den damit zusammenhängenden größeren Kalkgehalt. Durch mäßigen Zusatz von Weinsäure oder viel Säure haltigen Traubenwein kann ein Produkt erzielt werden, welches von reinem Traubenweine wohl nicht zu unterscheiden ist. (Mitteilungen des Bayer. Gewerbemuseums 1883. 9; Polyt. Journ. 248. 347.)

Prüfung der Chinarinden, von SQUIBB. Von allen den zahlreichen Methoden zur Bestimmung des Totalgehaltes an Alkaloiden in den Chinarinden bezeichnet Vf. die nachfolgend beschriebenen als die geeignetste für die von dem Apotheker verfolgten Zwecke und die ihm gewöhnlich zu Gebote stehenden Mittel. Bei allen derartigen Untersuchungen darf nicht übersehen werden, daß es ebenso wichtig als schwierig ist, der vollständigen Erschöpfung der Rinde sich zu versichern. Die verschiedenen Rindenstücke weichen in bezug auf Struktur und damit auf Zugänglichkeit für die ausziehende Flüssigkeit sehr voneinander ab. Bald sind sie weich, schwammig, durch eine geringe Menge Flüssigkeit in kurzer Zeit leicht zu erschöpfen, bald auch, und zwar ohne daß sich dieses im Aussehen der Rinde oder ihres Pulvers bemerklich macht, hart und dicht, wo sie dann mehr Zeit und mehr Flüssigkeit zur Extraktion bedürfen. Eine Vorschrift zur Alkaloidbestimmung, welche immer befriedigen soll, wird daher so einzurichten sein, daß sie auch unter den angedeuteten ungünstigeren Verhältnissen zu einer völligen Erschöpfung führt. Diese großen Unterschiede in dem Grade der Ausziehbarkeit mögen auch hauptsächlich die Abweichungen der nach gleicher Methode von BREL einerseits, von DE VRIJ andererseits erhaltenen Ergebnisse verschuldet haben, so daß der eine eine Digestionsdauer von einer, der andere eine solche von vier Stunden für erforderlich hält.

Das vom Vf. vorgeschlagene Verfahren beruht darauf, daß Chinaalkaloide im freien Zustand, nicht aber ihre Salze in Amylalkohol löslich sind, und daß letzterer von den färbenden Stoffen viel weniger als jedes andere Lösungsmittel aufnimmt. Dementsprechend werden die natürlichen Alkaloidsalze der Rinde durch einen Überfluß von Kalk aufgeschlossen, welcher gleichzeitig die Farbstoffe bindet. Dann werden die freien Alkaloide mit Amylalkohol angezogen, wobei man zur Erleichterung der Perkolation und Filtration etwas Äther zugiebt. Jetzt verwandelt man die freien Alkaloide in Salze und entzieht diese dem Amylalkohol durch Wasser. Aus der wässrigen Lösung werden sie in Gegenwart von Chloroform niedergeschlagen, dabei von letzterem aufgenommen und nach Verdunstung desselben gewogen.

Praktisch verfährt man in der Weise, daß 1,25 g frisch gebrannter Kalk mit 30 cem Wasser in einer Porzellanschale von etwa 10 cm Durchmesser gelöscht, 5 g gepulverte Chinarinde hinzugegeben und das gut gemischte Gemenge über Nacht digeriert wird. Die alsdann bei niedriger Temperatur auf dem Wasserbade getrocknete Mischung wird in der Schale zerrieben und hierauf in einem 100 cem-Kölbchen mit 55 cem Amylalkohol übergossen. Jetzt dirigiert man im verkorkten Kölbchen im Wasserbad bei Siedetemperatur vier Stunden lang unter häufigem kräftigen Durchschütteln, läßt erkalten und fügt 60 cem Äther von 0,728 spez. Gew. hinzu, worauf man während mindestens einer Stunde häufig und kräftig durchschüttelt. Unter Benutzung eines doppelten Filters von 10 cm Durchmesser wird nunmehr in einem Kolben von 150 cem filtriert, Digerierflaschen und Rückstand auf dem Filter mit 15 cem einer Mischung aus 1 Volum Amylalkohol und 3 Volumen Äther in der Weise ausgewaschen, daß man die Waschlüssigkeit aus einer Pipette tropfenweise auf Rand und Inhalt des Filters giebt, letzterer wieder in das Digestionsglas zurückgebracht, darin nochmals mit 30 cem der Amylalkoholmischung fünf Minuten lang tüchtig durchgeschüttelt und schließlich aufs neue auf das Filter gegossen wird, um dort ein zweites Mal mit 15 cem der erwähnten Mischung in der bezeichneten Weise gewaschen zu werden, worauf man Filter nebst Inhalt bei Seite legt. Das Filtrat aber wird in dem Kolben selbst durch Erwärmen im Wasserbade vom Äther befreit, wobei man nicht allein auf Fernhaltung

jeder Entzündungsgefahr, sondern auch auf Vermeidung des Stoßens durch Einbringung einer Drahtspirale Bedacht nimmt. Ist die Flüssigkeit auf diesem Wege möglichst eingeengt, so wird sie in die ursprünglich benutzte, jetzt tarierte Porzellanschale gegossen und die Verdunstung auf dem Wasserbade solange fortgesetzt, bis der Rückstand noch 6 g beträgt. Er wird in ein Kölbchen von 100 ccm gebracht, die Schale mit höchstens 4 ccm Amylalkohol nachgespült und 6 ccm Normaloxalsäure hinzugegeben, worauf man während einer halben Stunde öfter und kräftig schüttelt und die Mischung dann auf ein gut benetztes Doppelfilter bringt, durch welches die wässrige Lösung in die wieder untergestellte Schale abrinnt, während der Amylalkohol auf dem Filter bleibt und dort nebst dem Filter mit 5 ccm Wasser ausgewaschen wird. Er wird aber trotzdem wieder in das Fläschchen zurückgegossen und ein zweites Mal mit 1 ccm Normaloxalsäure und 10 ccm Wasser ausgeschüttelt und auch diese zweite wässrige Flüssigkeit durch das erste nasse Filter mit der früheren vereinigt, schließlich die Ausschüttelung des zurückgebliebenen Amylalkohols nochmals in gleicher Weise mit derselben Menge Oxalsäurelösung wiederholt. Das genannte wässrige Filtrat dampft man im Wasserbade bei gelinder Temperatur auf etwa 15 g ein, bringt es unter Nachspülung mit 5 ccm Wasser in ein 100 ccm-Kölbchen, fügt 20 ccm reines Chloroform und 6,1 ccm Normalnatronlösung hinzu und gießt die etwa fünf Minuten lang geschüttelte Mischung auf ein nasses Filter von 12 cm Durchmesser. Nachdem die wässrige Lösung abgetropft, wird Filter und darin befindliches Chloroform mit 5 ccm Wasser gewaschen. Jetzt durchsticht man mit einer Nadel die Filterspitze und läßt den Inhalt auf ein zweites, etwas kleineres Filter rinnen, welches man zuvor gut mit Chloroform durchnäßt hat, und unter welchem ein tariertes 100 ccm-Fläschchen steht. Das erste Filter wird mit 5 ccm Chloroform auf das zweite nachgespült und letzteres selbst mit einer gleichen Chloroformmenge ausgewaschen. Hat man auf diese Weise die Lösung der Alkaloide in Chloroform in dem Kochkölbchen vereinigt, so erübrigt nur noch, dessen Inhalt in einem Wasserbade zur Trockne zu verdunsten, wobei die Alkaloide in warzenartigen Häufchen strahlenförmig gruppiert Krystalle an Wand und Boden des Gefäßes hängend zurückbleiben. Findet keine Gewichtsabnahme mehr statt, so wird es mit dem Glase, dessen Gewicht bekannt ist, gewogen. Das Gewicht des Inhaltes, mit 20 multipliziert, giebt den Prozentgehalt der Chinarinde an Gesamtalkaloiden im wasserfreien Zustand, wobei der Fehler bei genauer Arbeit 0,2 p. c. nicht übersteigt.

Wenn nun so Vf. mit relativer Leichtigkeit zu einer genauen Bestimmung des Gesamtgehaltes an Alkaloiden gelangt, so gesteht er dafür auf der anderen Seite, daß es ihm ungeachtet jahrelangen Bemühens nicht gelungen ist, auf einfachem, praktisch leicht durchführbarem Wege eine gleich scharfe Bestimmung des Chiningehaltes zu erreichen, wenn er auch annähernd befriedigende Resultate bei seiner Methode erzielt hat.

Gewöhnlich unterscheidet man die Chinaalkaloide in ätherlösliche und ätherunlösliche, eine ziemlich ungenaue Teilung, da sämtliche Chinaalkaloide sowohl in absolutem, wie in 94proz. Äther löslich sind, so daß ein Gemenge der verschiedenen Alkaloide vollständig gelöst wird, wenn nur die angewendete Äthermenge groß genug ist. Gepulverter Chinarinde sowohl für sich, als auch mit Kalkmilch behandelt und getrocknet, können sämtliche Alkaloide durch Äther allein entzogen werden. Dagegen läßt sich soviel sagen, daß Chinin, Chinidin und Cinchonidin in Äther leichter löslich sind, als die übrigen Alkaloide, und daß von allen zusammen das Chinin am leichtesten, und zwar so leicht in Äther löslich ist, daß letzterer selbst dann noch große Mengen davon aufnimmt, wenn er mit anderen weniger leicht darin löslichen Alkaloiden gesättigt ist. Aus einer der gewöhnlich beim Ausziehen der Chinarinde sich ergebenden Alkaloidmischungen wird sämtliches Chinin gelöst, wenn soviel Äther angewendet wird, als zur Lösung einer dem Gesamtgewicht der vorliegenden Mischung gleichen Menge von Chinin erforderlich wäre. Immerhin kann eine zur Bestimmung des Marktwertes der Rinden hinreichende Trennung des Chinins, Chinidins und Cinchonidins von den übrigen Chinaalkaloiden mittels Äther erzielt werden.

In das Kölbchen, worin sich die bei Bestimmung des Totalgehaltes an Alkaloiden gewonnenen und gewogenen letzteren befinden, bringt man 5 g halbfeines Glaspulver und 5 ccm starken Äther und schüttelt das verkorkte Gefäß solange, bis alle festen Teile von den Wandungen in feiner Zerteilung entfernt sind. Hierdurch wird die bezeichnete Äthermenge, welche zur Auflösung alles vorhandenen Chinins unbedingt ausreicht, mit den verschiedenen Alkaloiden in Verhältnisse ihrer Löslichkeit sich sättigen, somit werden neben dem Chinin auch noch die beiden anderen, ihm an Löslichkeit nahestehenden Alkaloide, Chinidin und Cinchonidin, vollständig aufgenommen werden. Nun bringt man an zwei Reagiercylindern eine 10 ccm-Marke an, setzt auf einen derselben ein mit Äther gründlich durchnäßtes Filter von 7 cm Durchmesser und schüttelt darauf die Mischung von Äther, Alkaloiden und Glaspulver, worauf Flasche und Filter mit so viel neuem Äther nachgewaschen werden, daß das Filtrat die 10 ccm-Marke in dem einen Cylinder erreicht. Man setzt jetzt den Trichter auf den zweiten Reagiercylinder und setzt das Waschen des Trichterinhaltes mit Äther solange fort, bis die Marke auch hier erreicht ist. Der Inhalt beider Cylinder wird in zwei tarierten Schalen im Wasserbade bis zur Gewichtskonstanz verdunstet und getrocknet und der Rückstand gewogen. Die erste Schale wird als Rückstand beinahe ausschließlich die sogen. ätherlöslichen Alkaloide enthalten, und wenn man von dessen

Gewicht das Gewicht des Rückstandes der zweiten Schale abzieht, so wird der Rest dem approximativen Gewichte des in 5 g Rinde enthaltenen Chinins entsprechen. Die Gewichtszahlen vor und nach der Subtraktion mit 20 multipliziert, geben den Prozentgehalt der Rinde an ätherlöslichen Alkaloiden in dem ersten, an Chinin in dem zweiten Falle.

Dafs diese Schlüsse richtig sind, ergibt sich aus einer einfachen Betrachtung. Die benutzte Menge Äther ist vollauf hinreichend, um sämtliches vorhandenes Chinin, sowie das meiste Chinidin und Cinchonidin zu lösen, daneben wird sie auch von den schwer löslichen Alkaloiden die deren Löslichkeit entsprechenden Anteile aufnehmen. Diese gesättigte Lösung nun wird durch Filtration und erstes Nachwaschen gesondert erhalten. Beim weiteren Auswaschen des Rückstandes wird dann ein zweites gleich großes Äthervolum mit den schwerer darin löslichen Alkaloiden gesättigt, es wird also zwar kein Chinin und höchstens Spuren von Chinidin, dagegen von den schwerer löslichen Alkaloiden genau ebensoviel, wie die erste Äthermenge enthalten. Wenn also die beiden gleichen Äthervolumen von den schwerer löslichen Alkaloiden gleiche Quantitäten enthalten, ausserdem aber das erste die Gesamtmenge der leicht in Äther löslichen, so ist es einleuchtend, das man nur das Rückstandsgewicht des zweiten Volums von dem des ersten abzuziehen braucht, um als Rest diejenige Zahl zu erhalten, welche das Gewicht der leicht löslichen Alkaloide, also des Chinins und Chinidins ausdrückt, wenn letztere überhaupt zugegen sind.

Bei zwei mit roter und gelber Chinarrinde nach dieser Methode ausgeführten Versuchen gaben 5 g Rinde von ostindischer *Cinchona succirubra* 0,335 g oder 6,7 p. c. Gesamtalkaloide. Hierbei befanden sich 0,21 g oder 4,2 p. c. in Äther lösliche Alkaloide, welche Zahl nach der Korrektion mittels Abzug der in beschriebener Weise ermittelten beigemengten schwerer löslichen auf 3,9 p. c. Chiningehalt hinausläuft, was einer Ausbeute von 5,3 p. c. Chininsulfat entspräche. Die zu gleicher Zeit untersuchte, von *Cinchona officinalis* stammende gelbe China gab 7,3 p. c. Gesamtalkaloide, 3,48 p. c. in Äther lösliche und dabei 2,76 p. c. Chinin, entsprechend 3,75 p. c. Sulfat. Es ist bemerkenswert, dafs hier die rote China den kleineren Totalgehalt und den grösseren Chiningehalt aufweist, während sonst das Verhältnis zwischen genannten beiden Rinden gerade umgekehrt liegt. Übrigens mag die Ursache dieser eigentümlichen Erscheinung wohl in dem Umstande zu suchen sein, dafs gegenwärtig beinahe nur niederwertige von den Chininfabriken wegen zu geringen Gehaltes zurückgewiesene gelbe Rinden im Kleinhandel vorkommen. (Pharm. Ztg. 27. 715; Pharm. Ztschr. f. Rufl. 22. 300—6.)

Über J. Wickersheimer's Weinkonservierungsflüssigkeit, von J. MORITZ. Unter diesem Namen wird ein Präparat in den Handel gebracht, dafs aus zwei getrennten Flüssigkeiten, A und B, besteht, welche vor dem Gebrauche vereinigt werden. Nach dem Vf. ist A eine ca. zehnprozentige alkoholische Lösung von Salicylsäure, B eine Lösung von Borsäure in Glycerin. Nach der Gebrauchsanweisung sollen 37 ccm der Lösung A und 63 ccm der Lösung B, also im ganzen 100 ccm auf 1 hl Wein genommen werden. Die Quantitäten von Salicylsäure, welche hierdurch in den Wein gelangen (0,037 g pro Liter), sind so gering, dafs sie wohl kaum als gesundheitsschädlich betrachtet werden können, bezüglich der Borsäure, deren Menge er übrigens nicht quantitativ bestimmt hat, glaubt Vf. ein Urteil nicht abgeben zu können. Der Preis der beiden Flüssigkeiten, incl. Glas beträgt für 100 ccm 1,50 M., für 1 l 12 M. Der wirkliche Wert von 100 ccm würde, einer Berechnung des Vf's. zufolge, nicht grösser als 0,50 M sein.

Über die Einwirkung der Borsäure und ihrer Verbindungen auf den Organismus hat übrigens VIGIER neue Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, dafs reine, besonders von Thonerde- und Bleisalzen, sowie von Soda freie Borsäure selbst in ziemlich hoher Dosis vollständig ungiftig ist. Bei Hunden, die neben ausschliesslicher Fleischkost 12 g Borax erhielten, zeigte sich keine Spur von Störung in der Ernährung, im Gegenteil nahm ihr Gewicht ungewöhnlich zu. Hiernach kann die Borsäure zur Konservierung von Nahrungsmitteln unbedenklich benutzt werden, doch ist dabei auf ihre Reinheit ein Augenmerk zu richten. In Übereinstimmung hiermit steht ein Urteil der Strafkammer des Landgerichts I, durch welches ein Molkereibesitzer, welcher seiner Milch pro Liter 0,6 g borsäurehaltigen Konservsalzes zugesetzt hatte, auf das Gutachten der Sachverständigen hin freigesprochen wurde. (Ind.-Bl. 20. 157.)

Versuche über die Verdaulichkeit der Weizenkleie und deren Veränderung durch verschiedene Arten der Zubereitung und Verabreichung, sowie über die Verdaulichkeit des Wiesenheues in trockenem und angefeuchtetem Zustande, von GUSTAV KÜHN, FRANZ GERBER, MAX SCHMÖGER, A. THOMAS, O. KERN, R. STRUWE und O. NEUBERT. Die Resultate dieser umfangreichen Untersuchung, welche in den Jahren 1877 bis 1881 auf der landwirtschaftlichen Versuchstation zu Möckern ausgeführt worden ist, sind folgende:

1. Die blofse, unmittelbar vor der Verabreichung bewirkte Befeuchtung des Wiesenheues mit kaltem Wasser oder mit Kleiensuppe, wobei die Befeuchtungsflüssigkeit dem Wasserbedürfnisse der Tiere nicht genügte, übt einen wesentlichen Einflufs auf die Verdauung dieses Rohfutters nicht aus.

2. Die unmittelbar vor der Verfütterung vorgenommene Befeuchtung der Kleie mit kaltem Wasser (bis zu 30 kg) und implizite die Befeuchtung des Wiesenheues mit der Kleiensuppe ist auf die Verdauung der Gesamtreaktion und mithin auch auf die Verdauung der Kleie selbst ohne Einfluß.

3. Das längere (24stündige) Einweichen der Kleie mit kaltem Wasser ist ebenfalls ohne Einfluß auf die Verdauung des im Gemische verzehrten Gesamtfutters und mithin auch auf die Verdauung seiner Komponenten, Heu und Kleie, solange die Menge des Weichwassers (22 kg) den freiwilligen Tränkwasserverzehr nicht wesentlich unter 50 p. c. der bei entsprechender Trockenfütterung beobachteten Tränkwasseraufnahme herabsetzt; dagegen scheint ein nachteiliger Einfluß auf die Verdauung des Rohproteins bemerkbar zu werden, wenn die Herabsetzung des Tränkwasserverzehrs (bei 22—30 kg Weichwasser) unter ca. 25 p. c. des bei Trockenfütterung beobachteten fällt, und in diesem Falle ist die Minderverdauung auf beide Komponenten der Ration zugleich zu beziehen.

4. Beim Brühen der Kleie mit siedendem Wasser, verbunden mit nachherigem (24 stündigem) Weichen derselben, wird die Verdauung des Rohproteins im gemischt verzehrten Gesamtfutter herabgesetzt, und zwar um so mehr, je höher die Anfangstemperatur der Kleiensuppe war, und je länger die Einwirkung der Hitze auf die Kleie dauerte.

5. Die gesonderte Verabreichung der Kleie als Tränke (neben trockenem Rohfutter) gegenüber der Verabreichung gleich zubereiteter Kleie im Gemenge mit Heu als Kaufutter ist ohne durchgreifenden Einfluß auf die Verdauung.

6. Die Herabsetzung der Rohproteinverdauung, welche bei Zubereitung der Kleie mit siedendem Wasser eintritt, ist der Einwirkung der Hitze auf die Eiweißstoffe der Kleie zuzuschreiben, und folgerichtig auf diese, nicht aber auf das Rohprotein des Wiesenheues zu beziehen.

Sind auch bei diesen Versuchen nur zwei Futterstoffe, Wiesenheu und Weizenschalenskleie, zur Verwendung gekommen, so stehen einer Verallgemeinerung der Resultate auch auf andere Roh- und Beifutterstoffe erhebliche Bedenken wohl kaum entgegen, es ist vielmehr zu erwarten, daß auch hier im großen und ganzen dieselben Erfahrungen gemacht werden dürften, wobei immerhin die Anstellung weiterer Versuche in dieser Richtung wünschenswert scheinen muß. Ref. (G. KÜHN) kann diesen Bericht fast mit denselben Worten schließen, als seine ältere Arbeit über Fütterung verschieden zubereiteter Kleie.

Die beschriebenen Zubereitungsmethoden haben ebenso wenig, als es in anderen Fällen die Dämpfung, Aufschließung, Vergärung oder Selbsterhitzung vermochten, die Verdauung im günstigen Sinne beeinflusst, haben sie vielmehr unverändert gelassen oder, namentlich in betreff des Rohproteins, herabgesetzt.

Diese Zubereitungsmethoden sind also in dieser Richtung an sich nicht zu empfehlen. Hiermit soll aber keineswegs in Abrede gestellt werden, daß unter gewissen Verhältnissen, wenn es sich z. B. darum handelt, weniger schmackhafte Futterstoffe durch eine derartige Zubereitungsweise dem Vieh direkt oder durch innige Vermengung mit so zubereiteten Futterstoffen indirekt zuzugewinnen zu machen, die Anwendung der einen oder anderen dieser Zubereitungsmethoden trotz der damit etwa verküpften Herabsetzung der Verdaulichkeit zweckmäßig und ratsam erscheinen könne. Hierüber im Einzelfalle sich zu entscheiden, wird die Aufgabe des denkenden Wirtes bleiben. (Landw. Vers.-Stat. 29. 1—214.)

Über die hygienische Beurteilung der Beschaffenheit von Nutz- und Trinkwasser, von G. WOLFFHÜGEL. Die Wasserversorgung unserer Städte ist bestrebt, dem Bedarf einer ganzen Gemeinde durch Lieferung von Trink- und Nutzwasser von gleicher Güte aus gemeinsamen Wasserwerken Genüge zu leisten. Dabei sucht sie, das Wasser in reichlichster Menge und in bequemer Weise über das Maß des eigentlichen Lebensbedürfnisses hinaus ins Haus und in die einzelnen Stockwerke zu schaffen.

Die Düsseldorfor Versammlung hat das Verlangen nach allgemeinen Wasserleitungen, sowie nach Zuführung von Brauch- und Trinkwasser zugleich in die Wohnräume eines Ortes für berechtigt erachtet und ferner anerkannt, daß bei der Entscheidung über Bezugsart und Bezugsquelle nicht die Qualität allein maßgebend sein dürfe.

Die bezüglichlichen Thesen lauten:

1. Die zweifache Aufgabe der öffentlichen Gesundheitspflege, Reinhaltung der menschlichen Wohnplätze und Versorgung derselben mit gesundem Trinkwasser, ist namentlich für Städte nur mittels allgemeiner Wasserleitungen zu lösen.

2. Eine einheitliche Zuführung von Brauch- und Trinkwasser ist einer Trennung beider vorzuziehen.

3. Was die Qualität betrifft, so können Grenzwerte für die erlaubte und unschädliche Menge fremder Bestandteile im Wasser zur Zeit nicht aufgestellt werden. Die Hauptsache ist, daß durch die Art der Anlage eine Verunreinigung namentlich durch animalische und exkrementielle Stoffe, sowie durch häusliche Abfallstoffe ausgeschlossen ist. — Der Härtegrad soll ein solcher

sein, daß das Wasser ohne wirtschaftlichen Nachteil zu allen häuslichen und gewerblichen Zwecken verwendet werden kann.

4. Die disponible Quantität soll unter Berücksichtigung der voraussichtlichen Bevölkerungszunahme und des wachsenden Konsums des einzelnen eine solche sein, daß entweder durch Vergrößerung des Werkes oder durch Eröffnung neuer Bezugsquellen zu jeder Jahreszeit und auf Jahre hinaus allen Ansprüchen mit größter Sicherheit genügt werden kann.

5. Quellwasser, Grundwasser, filtriertes Flußwasser vermögen die gestellte Aufgabe zu erfüllen, welche Art von Wasserversorgung im einzelnen Falle den Vorzug verdient, hängt von den örtlichen Verhältnissen ab.

Unter sonst gleichen Qualitäts- und Quantitätsverhältnissen ist dem Wasser der Vorzug zu geben, welches:

a) durch die Sicherheit und Einfachheit der Anlage die größte Garantie für den ungestörten Bezug bietet.

b) den geringsten Aufwand an Anlagen und kapitalisierten Betriebskosten erheischt.

6. Das Wasser ist unter solchem Druck zur Abgabe zu bringen, daß es in sämtlichen Wohnräumen des Ortes aus Rohrleitungen entnommen werden kann, wobei auf künftige Stadterweiterung die nötige Rücksicht genommen werden muß.

7. Die Abgabe des Wassers soll eine konstante, nicht auf einzelne Tageszeiten beschränkte sein. —

8. Da erfahrungsgemäß die Qualität des Wassers einem Wechsel unterworfen sein kann, so ist es dringend erwünscht, daß regelmäßige, etwa monatliche Wasseruntersuchungen vorgenommen werden.

Diesen Thesen kann noch jetzt, nach sieben Jahren, die Anerkennung nicht versagt werden, daß sie die wesentlichsten Prinzipien für Anlage und Betrieb städtischer Versorgungen im Sinne des heutigen Standes der Gesundheitslehre festgestellt haben.

Die Aufforderung, ein Wasser zu untersuchen, kann aus mancherlei Ursachen an uns heranreten.

Bald ist uns von der öffentlichen Gesundheitspflege die Aufgabe zuerteilt, das beste von mehreren zur Wahl gestellten Wässern zum Zwecke der allgemeinen Versorgung zu bezeichnen, bald wird ein Urteil über einen Brunnen verlangt, ob derselbe krankmachende Stoffe enthält, bald sind im Dienste der epidemiologischen Forschung laufende Beobachtungen über die wechselnde Zusammensetzung des Wassers verschiedener Brunnen eines Ortes anzustellen etc.

Wenn auch die Mehrzahl der hygieinischen Untersuchungsaufgaben darauf hinausgeht, direkt oder indirekt den Nachweis von gesundheitsschädlichen Stoffen im Wasser zu suchen, so ändern sich doch je nach der Fragestellung die Gesichtspunkte für die Wahl der Methode und die kritische Behandlung der Resultate.

Wo im Interesse der Wasserversorgung eine Untersuchung angestellt werden soll, bei der es sich um die Wahl einer von mehreren zu Gebote stehenden Bezugsquellen handelt, genügt es, das Wasser nach dem Grade der Reinheit zu beurteilen, zudem auch Rücksichten der Appetitlichkeit und die Bedürfnisse des Haushaltes und der Gewerbe der Wahl diese Richtung geben. Es wächst aber die Verantwortlichkeit, sobald ein bestimmtes Urteil über die Zuträglichkeit eines Wassers erfordert wird, da die Entscheidung einer Fahrlässigkeit vorbeugen soll und auch der Erkenntnis der Wahrheit, welche im Dienste der ätiologischen Forschung angestrebt wird, nicht zuwider sein darf.

Bei der Feststellung der Qualifikation eines Wassers werden die örtlichen Verhältnisse zu einer Mäßigung der Ansprüche drängen, sobald Wasservorräte, welche in jeder Hinsicht dem Versorgungsprogramm nach Beschaffenheit und Menge entsprechen, nicht zu Gebote stehen. In diesem Falle wird man auf einzelne Bedingungen Verzicht leisten müssen. Es ist zwischen Eigenschaften zu unterscheiden, die unbedingt erforderlich und solchen, die nur erwünscht sind. Bei der Beurteilung über die Zuträglichkeit eines Trink- und Nutzwassers genügt es nicht, daß man die Untersuchungstechnik und ihre Mängel kennt, vielmehr muß man bei der hygieinischen Diagnose darüber klar sein, wo für sein Urteil über die sanitäre Bedeutung der äußeren Eigenschaften und der Bestandteile des Wassers das positive Wissen aufhört und die Spekulation beginnt.

Wenn die Gesundheitspflege die Gemeinden dazu drängt, sich mit einem schmackhaften Wasser zu versorgen, will sie durch Lieferung eines billigen und zuträglichen Nahrungs- und Genußmittels die Ernährung der Einwohner fördern und die Gesundheit derselben schützen; sie wirkt dadurch dem Mißbrauche mit alkoholischen Getränken und anderen Genußmitteln entgegen.

Dem entsprechend muß man den Wunsch als gerechtfertigt anerkennen, daß das zur Versorgung bestimmte Wasser geruchlos sei und weder fade, noch vorherrschend nach irgend einem

Bestandteile schmecke, daß es klar und farblos sei und eine erfrischende Temperatur habe, die während der verschiedenen Jahreszeiten sich innerhalb enger Grenzen hält.

Nicht überall finden aber die Gemeinden in ihrer Umgebung Bezugsquellen, welche in ihren äußeren Eigenschaften diesen Bedingungen genügen und zugleich ergiebig genug sind. In diesen Fällen kann man das Wasser durch künstliche Filtration und Wärmeregulierung genüßfähig machen. Obwohl diese Verfahren dem Wasser die gewünschte Beschaffenheit nicht in dem Grade, wie die Natur dem guten Quellwasser, verleihen, so lehrt doch die Erfahrung in Städten, welche mit Flußwasser durch regelrechte Wasserwerke versorgt werden, daß diese Vorrichtungen zur Erzielung eines guten Gesundheitszustandes genügen.

Wenn man aber gegenüber den äußeren Eigenschaften eine Toleranz üben will, so darf dies nur von Fall zu Fall geschehen. Es muß erwogen werden, ob diese Nachgiebigkeit nicht in Konflikt mit den Bedingungen der Zulässigkeit gerät und ob überhaupt dieselbe durch die örtlichen Verhältnisse dringend geboten ist. Es muß daher die Ursache, welche die Mangelhaftigkeit des Wassers bedingt, ermittelt werden. So kann eine Trübung des Wassers nach der Entnahme entweder durch anorganische Verbindungen oder Mikroorganismen hervorgebracht sein, wie z. B. Entweichen von Kohlensäure und dadurch bedingte Fällung der Carbonate des Calciums, Magnesiums oder Eisens, oder es bilden sich beim Stehen im Zimmer Vegetationen, aus den bereits im Wasser enthaltenen oder nachträglich aus der Luft hinein gelangten Keimen.

In ätiologischen Fragen kann nie der Befund, daß das Wasser den obigen Ansprüchen betreffs seiner äußeren Beschaffenheit nicht genügt, als ein Beweis für die Schädlichkeit gelten, wie man auch einem Wasser von tadelloser äußerer Beschaffenheit ohne nähere Prüfung das Zeugnis eines guten Wassers nicht geben darf.

Der Geschmack eines Wassers kann sogar irre führen, so daß man ein verunreinigtes Wasser einem reinen vorzieht, da der Geschmacksorgan salzige Beimengungen erst bei gewissen Konzentrationen, welche bereits eine starke Verunreinigung anzeigt, erkennt. Unter dieser Grenze machen manche Salze, z. B. Nitrate und Chloride, das Wasser schmackhafter. Dahin muß man eigentlich auch den Kohlensäuregehalt des Wassers rechnen, sofern derselbe aus Fäulnisprozessen her stammt.

Freie Kohlensäure wirkt entschieden verbessernd auf den Geschmack, ist aber keine unerläßliche Bedingung der Güte, weil manche tadellos schmeckende Wasser, welche die Kohlensäure nur in gebundener Form enthalten, keineswegs schlechter verdaulich sind, als andere.

Von allen Bedingungen die wichtigste ist die, daß das Wasser frei sei von toxisch und infektiös wirkenden oder den Organismus sonst mit einer Störung bedrohenden Körpern.

(Fortsetzung folgt.)

Inhalt: Barbier, Ph., Flüssige Chlorhydrate des Terpentins 433. — Béchamp, A., Zymase der Frauenmilch 442. — Bosetti, E., Officinelles Veratrin 436. — Chicandard, G., Brotgärung 439. — Chittenden, R. H., und J. S. Ely, Alkalinität und diastatische Wirkung des menschl. Speichels 442. — Erdmann, E., und G. Schultz, Hämatocytin und Hämatein 437. — Falk, F., Einwirk. von Verdauungssäften auf Fermente 438. — Farbwerke, vormals MEISTER, LUCIUS und BRÜNING, Darst. von Methylcholin aus o-Nitrobenzylidenacetone 435. — Griffiths, A. B., Zellinhalt einiger Pflanzen 440. — Hanriot und Blarez, Löslichkeit von Strychnin in Säuren 436. — Hoogewerff, S., und W. A. van Dorp, Farbstoffe vom Chinolin und Lepidin 434. — Jackson, C. L., und A. E. Menke, Substanzen aus der Curcumawurzel 438; Curcumaöl 438. — Kayser, R., Apfelmöste 442. — Kossel, Chemie des Zellkernes 440. — Kühn, G., und F. Gerver, M. Schmöger, A. Thomas, O. Kern, R. Struwe, O. Neubert, Versuche über die Verdaulichkeit der Weizenkleie und deren Veränderung etc. 445. — Lawes, J. B., J. H. Gilbert und R. Warrington, Chemie der Eisenkreise 440. — Merling, G., Tropin 434. — Moritz, J., J. Wickersheimer's Weinconservierungsfähigkeit 441. — Naudin, L., Angelikaöl 437. — Schulse, B., Chemie des Asparagins 440. — Seemann, H., Salzsäure im Magen 441. — Squibb, Prüfung der Chinarinden 443. — Wolffhügel, G., Die hygienische Beurteilung der Beschaffenheit von Nutz- und Trinkwasser 446. — Würtz, Ad., Quaternäre, vom Oxychinolin abstammende Base 436.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6-8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

~~~~~  
REPERTORIUM

AUG 4 1883

für reine, pharmazentische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**J. Jamin**, Über den *kritischen Punkt der kondensierbaren Gase*. Durch seine im Jahre 1870 veröffentlichte Arbeit: „Über die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes der Materie“ hat **ANDREWS** gezeigt, daß man bei der Verdichtung der Kohlensäure einen bis zu 78 Atmosphären steigenden Druck anwenden muß, wenn die Temperatur sich auf 31° erhebt. Bei dieser Grenze tritt eine Änderung der Erscheinung ein: das Volum nimmt rasch ab und man bemerkt wellenförmige und sich bewegende Schichten, gerade wie in einem Gemenge zweier Flüssigkeiten, die sich nicht miteinander mischen und eine verschiedene Dichte haben; eine Kondensation fand dann, wie groß auch der Druck sein möge, nicht statt.

Kurz, über 31° ist die Kohlensäure nicht mehr kondensierbar, und dies ist der kritische Punkt derselben.

Diese Thatsachen sind unbestreitbar und der Begriff des kritischen Punktes ist sehr wertvoll geworden, allein die Erscheinung ist zur Zeit noch unerklärt. Der Vf. glaubt, daß die Gase bei jeder Temperatur kondensierbar sind, sobald der Druck groß genug ist, daß aber ein bis jetzt übersehener Umstand verhindert hat, dies wahrzunehmen. Um dies begreiflich zu machen, knüpft der Vf. an die Versuche von **CAGNIARD-LATOUR** an.

Eine starkwandige Glasröhre wurde zur Hälfte oder zu  $\frac{3}{4}$  mit Wasser unter dem alleinigen Drucke seines Dampfes gefüllt, die Röhre hierauf zugeschmolzen und auf 300 bis 400° erhitzt. Nach den bekannten Gesetzen vermehrt sich hierbei die Menge des Dampfes rasch, seine Dichte wächst in demselben Verhältnisse, wie sein Gewicht, ohne bekannte Grenze. Andererseits erleidet das flüssig gebliebene Wasser eine wachsende Verdünnung, welche zuletzt die der Gase überschreitet (**THILORIER**); es ist klar, daß man unter dem Einflusse dieser umgekehrten Veränderungen zuletzt an eine Grenztemperatur kommt, bei welcher der Dampf und die Flüssigkeit bei gleichem Volum das gleiche Gewicht besitzen. In diesem Moment sind sie nicht mehr getrennt; der Dampf steigt nicht mehr nach oben und die Flüssigkeit sinkt nicht mehr nach unten; man sieht zuerst den Meniskus und dann die Trennungsfläche verschwinden (**DRON**), worauf sich die ganze Masse unter dem Auftreten wellenförmig sich bewegender Schichten mischt und zuletzt gelangt alles zu einem homogenen Zustande, den man für gasförmig hält.

Hiermit ist der kritische Punkt erreicht, welchen man als diejenige Temperatur definieren kann, bei welcher eine Flüssigkeit und ihr gesättigter Dampf die gleiche Dichte besitzen. Allein das allgemeine Gesetz der Verdampfung ist hierdurch nicht in brüsker Weise unterbrochen; die Flüssigkeit behält ihren Siedepunkt und ihre Maximalspannung; wenn sie nicht mehr sichtbar ist, rührt dies nur daher, daß sie mit dem Gase, in welchem sie schwimmt, gemischt ist, infolge der Ausgleichung der Dichten, und wenn man die Temperatur noch mehr steigert, so fährt die Spannung fort, zu wachsen unter Beibehaltung ihres Maximums, bis zur vollständigen Verflüchtigung der Flüssigkeit. Erst nach diesem Zeitpunkte hört der Dampf auf gesättigt, und der Druck begrenzt zu sein: es giebt nur noch trocknen Dampf, der über seinen Kondensationspunkt erhitzt ist.

Man muß sich von diesem ganz eigentümlichen Zustande der Flüssigkeit, während dessen sie unsichtbar ist und in ihrem Dampfe schwimmt, eine genaue Vorstellung machen. Im allgemeinen unterscheidet sich ein gesättigter Dampf von der ihn erzeugenden Flüssigkeit durch zwei Umstände, nämlich durch seine geringere Dichte und seine latente Wärme; hier sind die Dichten, wie gezeigt wurde, gleich und die latente Wärme ist Null, weil sich das Volum nicht ändert und keine Ausdehnungsarbeit stattfindet. Daher kommt es, daß man bei den Versuchen von CAGNIARD-LATOUR die Flüssigkeit durch geringe Erniedrigungen oder Erhöhungen der Temperatur so plötzlich wieder erscheinen und verschwinden sieht. Mit einem Worte: beim kritischen Punkte ist die Flüssigkeit von ihrem Dampfe weder durch die Spannung, noch durch die Dichte, noch durch die Konstitutionswärme, noch durch ihr Aussehen, noch endlich durch irgend eine besondere Eigenschaft verschieden.

Wenn man statt der Versuche von CAGNIARD-LATOUR die von ANDREWS in ihren Einzelheiten verfolgt, so kann man dieselben folgendermaßen charakterisieren:

Wird ein in einem geschlossenen Raume befindliches Gas komprimiert, so tritt folgendes ein:

1. Der Druck wächst bis zu einer gewissen Grenze (Maximalspannung); wird diese überschritten, so kondensiert sich das Gas; dies ist der Verflüssigungspunkt oder der Siedepunkt bei dem betreffenden Drucke.

2. Der Verflüssigungsdruck wächst rasch mit der Temperatur ohne bekannte Grenzen, doch ohne daß er aufhört, zu existieren, und ohne seinen Charakter bei irgend einem kritischen Punkte zu ändern.

3. Bei niedrigerer Temperatur ist die Dichte des gesättigten Dampfes geringer, als die der erzeugenden Flüssigkeit; von einer bestimmten Grenze an werden beide gleich und bleiben es: dies ist der kritische Punkt.

4. Von diesem kritischen Punkte an und darüber hinaus ist die Flüssigkeit mit dem gesättigten Dampfe gemengt.

5. Von dem kritischen Punkte an und darüber hinaus existiert keine latente Wärme mehr.

6. Von dem kritischen Punkte an und darüber hinaus ist der gasförmige und flüssige Zustand ausgeglichen.

Wenn man sich auf diesen Standpunkt stellt, so bleiben alle Gesetze der Dampfbildung und der Kondensation erhalten und die Erklärung des kritischen Zustandes ist durch die Ausgleichung der Dichten gegeben. Man wird sehen, daß dieselbe Theorie Thatsachen, die bisher unverstanden waren, erklärt und daß sie andere, welche von Interesse sind, voraussagen läßt. CAILLETET hat im Jahre 1880 einen Versuch gemacht, welchem nicht die gebührende Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Indem er in seinem Apparate ein Gemenge aus 1 Tl. Luft und 5 Tln. Kohlensäure komprimierte, sah er zuerst das letztere Gas bei einem mittleren Drucke in eine Flüssigkeit übergehen; ohne daß er hiernach die Temperatur änderte, sondern nur den Druck bis 150—200 Atmosphären steigerte, verschwand die Flüssigkeit vollkommen.

Man wird sagen, daß durch Vermehrung des Druckes ein kritischer Punkt eintreten ist, gerade so, wie durch die Erhöhung der Temperatur, doch ist dies nicht zulässig. Die vom Vf. aufgestellte Theorie erklärt diese sonderbare Erscheinung sehr gut. Bei einem mittleren Drucke erreicht die Kohlensäure ihren Kondensationspunkt und wird teilweise oder ganz flüssig.

Fährt man fort, ihr Volum zu vermindern, so steigt der Druck der Kohlensäure nicht mehr, weil er bereits sein Maximum erreicht hat, aber der der Luft steigt unbegrenzt und damit auch die Gesamtdichte der Gasatmosphäre. Diese Dichte wird bald gleich der der bereits gebildeten Flüssigkeit, welche dann nicht mehr am Boden des Gefäßes bleibt, sondern sich im ganzen Raume verbreitet, indem sie nach dem ARCHIMEDISCHEN Prinzip ihr Gewicht ganz verloren hat.

Die Richtigkeit einer Theorie wird aus der Genauigkeit ihrer Voraussagen erkannt. Wenn es wahr ist, daß das Verschwinden der flüssigen Kohlensäure die Folge einer Ausgleichung der Dichten ist, so wird man dieses Verschwinden verzögern, wenn man die Luft durch ein weniger dichtes Gas, z. B. durch Wasserstoff ersetzt. Der Vf. hat diese Konsequenz seiner Theorie CAILLETET mitgeteilt, welcher sie experimentell geprüft hat. Er machte zwei Gemenge, welche fünf Volume Kohlensäure gegen ein Volum Luft, resp. ein Volum Wasserstoff enthielten. In beiden Fällen erreichte er die Verflüssigung der Kohlensäure unter mittlerem Drucke und ihr gänzlich Verschwinden bei stärkerem Drucke; in beiden Fällen verschwand zuerst der Meniskus: dies war der Moment, bei welchem die Dichte der Flüssigkeit und der Atmosphäre gleich wurde; darauf verschwand auch die Flüssigkeit, und zwar in Übereinstimmung mit der Theorie bei sehr verschiedenen Drucken: der Druck für das wasserstoffhaltige Gemenge war bedeutend höher, als

der für das andere. Folgendes sind die Resultate von CAILLETET, welche durch eine graphische Konstruktion auf gleiche Temperaturen bezogen worden sind.

Man sieht, daß bei 20° für das Wasserstoffgemenge etwa 200 Atmosphären und für Luft nur etwa 100 Atmosphären nötig waren.

| Temperatur    | Druck beim Verschwinden der Flüssigkeit |                    |
|---------------|-----------------------------------------|--------------------|
|               | Luftgemenge                             | Wasserstoffgemenge |
| 15° . . . . . | 135                                     | 245                |
| 16 . . . . .  | 130                                     | 236                |
| 17 . . . . .  | 125                                     | 227                |
| 18 . . . . .  | 120                                     | 218                |
| 19 . . . . .  | 114                                     | 208                |
| 20 . . . . .  | 108                                     | 199                |
| 21 . . . . .  | 102                                     | 190                |
| 22 . . . . .  | 96                                      | 181                |
| 23 . . . . .  | 90                                      | 172                |
| 24 . . . . .  | 85                                      | 163                |
| 25 . . . . .  | 79                                      | 153                |

Aus diesen Versuchen, welche jedenfalls fortgesetzt werden, ließe sich leicht eine Vergleichung zwischen den Dichten der Luft und des Wasserstoffes bei verschiedenen Temperaturen und dem gleichen Drucke ableiten.

Wenn das Gemenge weniger reich an Kohlensäure ist, so wird, wie CAILLETET bemerkt hat, die Verflüssigung der Gase stets verzögert und mitunter sogar unmöglich. In der That, wenn man durch den Druck das Gesamtvolum auf  $\frac{1}{10}$  oder  $\frac{1}{100}$  verkleinert, so erfahren beide Gase dieselbe Reduktion, aber nicht die gleiche Vermehrung des Druckes: die der Luft multipliziert sich mit 10 oder 100, die der Kohlensäure weniger rasch, weil für diese das MARIOTTE'sche Gesetz nicht mehr gilt. Hieraus folgt eine Verzögerung der Verflüssigung; und wenn endlich die Kohlensäure ihre Maximalspannung erreicht hat und in den flüssigen Zustand übergeht, so kann ihre Dichte gleich oder mitunter auch geringer werden, als die der darüber befindlichen Atmosphäre. In diesem Falle mischt sie sich damit und schwimmt darin und man kann zu der Annahme gelangen, daß sie ihre Eigenschaft, sich durch Druck zu verdichten, verloren hat; in Wahrheit hat sie aber nur die Fähigkeit verloren, sich am Boden des Gefäßes anzusammeln.

Hieraus läßt sich nun weiter schließen, daß, wenn man den Druck fortdauernd steigert und die Dichte der flüssigen Kohlensäure sich wenig, die der Gasatmosphäre aber sich unbegrenzt erhöht, letztere endlich größer werden muß, als die der Flüssigkeit, so daß diese sich wieder trennt und sich nunmehr nicht im unteren, sondern im oberen Teile des Gefäßes ansammeln muß. Die Ausführung dieses Versuches hat CAILLETET ebenfalls begonnen, doch ist er bis jetzt noch nicht zu dem erwarteten Resultate gelangt. (C. r. 96. 1448—52. [21.\*] Mai.)

**G. Trouvé, Verbesserung des Chromsäureelementes.** Die Inkonzanz des Chromsäureelementes verbessert Vf. durch Übersättigung der Füllungsflüssigkeit. Er bringt 150 g doppeltchromsaures Kali gepulvert in 1 l Wasser, schüttelt um und setzt tropfenweise 450 g Schwefelsäure zu. Die Flüssigkeit erwärmt sich ein wenig und das Salz löst sich auf; sie bleibt klar und setzt beim Erkalten keine Krystalle ab, noch scheiden sich Chromalaunkrystalle aus, während das Element in Thätigkeit ist. Die Übersättigung der Erregungsflüssigkeit hält Vf. für die Ursache der Konstanz seines Elementes, welche vielleicht aus der Abwesenheit von Chromalaunkrystallen auf den Kohlen erklärt werden kann. Die beiden Kohlenplatten, zwischen denen die Zinkplatte sich befindet, sind am oberen Teile galvanisch verkupfert, was sie fester macht und ihren Widerstand vermindert. Die elektromotorische Kraft des frisch gefüllten Elementes ist zwei Volt und die Stromstärke bei kurzem Schlusse 118 Ampère, der Widerstand 0,07 Ohm. Vier Batterien zu je sechs Elementen haben, ohne an Kraft nachzulassen, zwei Stunden lang mittels einer GRAMME'schen Maschine 14 mk geleistet.

Diese Batterie wendet Vf. auch bei seinem Motor an, in welchem er nach Iron 21. 245 den Anker des SIEMENS'schen Cylinderinduktors nicht gerade, sondern etwas schneckenförmig gewunden macht, um zwei bei jeder Umdrehung auftretende wirkungslose Perioden zu beseitigen. Ein nur etwa 3300 g wiegender Motor leistet 3,75 mk in der Sekunde. Den Motor verwendet der Vf. bei seinen elektrisch getriebenen Booten, welche teils Schaufelräder, teils eine Schraube haben. Die Schraube legte Vf. anfangs hinter das Steuerruder, dann, da hierdurch das Boot zu lang wird, in ein Nebensteuerruder am Stern, vor dem Hauptsteuerruder, bei kleinen Booten dagegen gleich in das Steuerruder selbst. (Engin. 35. 296; Pol. J. 248. 389—90.)

**Hugo Müller**, *Neue Form des Akkumulators*. Der Akkumulator von H. MÜLLER in Kohlscheid bei Aachen (D. P.) unterscheidet sich von der FAURE'schen Batterie wesentlich dadurch, daß bei ersterem die Verwendung von metallischem Blei entweder ganz ausgeschlossen oder aber auf bloße Polplatten beschränkt ist. Um dies zu ermöglichen, ist durch innige Vermischung der wirksamen Bleiverbindung (Bleiglätte, Mennige u. dgl.) mit gepulvertem Retortengraphit ein die Elektrizität leitendes Gemenge hergestellt (ähnlich wie bei den LECLANCHE'schen Braunsteinelementen), das unter Benützung von Diaphragmen aus unglasiertem Porzellan, Pergamentpapier u. a., welche am zweckmäßigsten zickzackförmig anzuordnen und unten durch eine Schicht von Schlackenwolle oder Asbest abzuschließen sind, in ein passendes Gefäß in Form von dünnen vertikalen Schichten eingefüllt und alsdann mit verdünnter Schwefelsäure durchtränkt wird. Hierdurch wird eine große Oberfläche und geringer innerer Widerstand erzielt und zugleich werden die aus der raschen Zerstörung der in den FAURE'schen Akkumulatoren verwendeten dünnen Bleiplatten entspringenden Übelstände vermieden. Als Polplatten dienen hinlänglich starke Platten von Retortengraphit oder auch von Blei. (Pol. J. 248. 454.)

**E. Frankland**, *Beitrag zur Chemie der Akkumulatorzelle*. Die trotz mannigfacher Bemühungen noch nicht ganz aufgeklärten chemischen Vorgänge in den bekannten PLANTÉ-FAURE'schen Akkumulator-Batterien, welche aus Bleiplatten in verdünnter Schwefelsäure bestehen, die durch einen elektrischen Strom geladen werden und dann die „angehäufte“ Elektrizität wieder abgeben, hat auch der Vf. zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht, deren Ergebnisse er der Royal Society mitgeteilt hat. Er stellte zunächst fest, daß die Anschauung, daß okkludierte Gase bei der Ladung dieser Batterien eine Rolle spielen, durch die Thatfachen nicht begründet werde, denn keine der beiden Platten, weder die positiven noch die negativen, ergaben nach der Ladung beim Erhitzen bis zum Schmelzen merkbliche Mengen eines Gases.

Was die Beteiligung des Bleisulfates betrifft, hat Vf. beobachtet, daß während der sogen. Bildung einer Akkumulatorzelle eine große Menge Schwefelsäure aus dem flüssigen Zelleninhalte verschwindet, die verbraucht wird zur Bildung des unlöslichen Bleisulfates auf den Bleiplatten, die sehr bald mit einem weißen Überzuge sowohl an der positiven, wie an der negativen Seite bedeckt werden. Diese sichtbare Ablagerung ist aber nur eine sehr oberflächliche und würde nur das Verschwinden eines geringen Bruchteiles der Säure erklären; ein sehr großer Teil des Sulfates ist unsichtbar dem chokoladenfarbigen Bleisuperoxyde beigemischt.

Dieses Verschwinden der Schwefelsäure hält bei fortgesetzter Ladung etwa 10 bis 12 Tage an. Dann hört die Abnahme auf, die Schwefelsäure beginnt zuzunehmen, und diese Zunahme dauert, bis das Maximum der Ladung erreicht ist und die Entwicklung von Sauerstoff und Wasserstoff beginnt. Die chemischen Vorgänge während dieser Ladung sind nun nach dem Vf.: 1. Eine Elektrolyse der sechsbasischen Schwefelsäure:  $\text{H}_6\text{SO}_6 = \text{SO}_3 + 3\text{O} + 3\text{H}_2$ . 2. Die Umwandlung des Schwefelsäureanhydrids in Schwefelsäure:  $\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_6\text{SO}_6$ . 3. Die chemische Einwirkung auf den Überzug an der positiven Platte:  $\text{PbSO}_4 + \text{O} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + \text{H}_6\text{SO}_6$ . 4. Die chemische Wirkung auf den Überzug an der negativen Platte:  $\text{PbSO}_4 + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pb} + \text{H}_6\text{SO}_6$ .

Während der Entladung einer Akkumulatorzelle gehen nun nach dem Vf. folgende chemische Prozesse vor sich: 1. Eine Elektrolyse der sechsbasischen Schwefelsäure wie bei der Ladung. 2. Eine Rückbildung des Schwefelsäureanhydrids in die sechsbasische Schwefelsäure. 3. Die chemische Wirkung auf den Überzug der Platte, welche früher die positive gewesen, nun aber die negative Platte der Zelle ist, d. h. diejenige, von welcher der positive Strom in den äußeren Kreis fließt:  $\text{PbO}_2 + \text{H}_2 = \text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$ ; das hier gebildete Bleioxyd wird sofort in Bleisulfat verwandelt:  $\text{PbO} + \text{H}_6\text{SO}_6 = \text{PbSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . 4. Der chemische Prozeß auf der früher negativen, jetzt positiven Platte der Zelle:  $\text{Pb} + \text{O} + \text{H}_6\text{SO}_6 = \text{PbSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Während also die erste Wirkung sowohl beim Entladen der Zelle wie beim Laden derselben die Zersetzung der sechsbasischen Schwefelsäure ist, sieht man durch die Einwirkung der Zersetzungsprodukte auf die verschiedenen Elektroden bei der Ladung an der + Platte Bleisuperoxyd an der — Blei entstehen, während bei der Entladung wieder auf beiden Elektroden Bleisulfat gebildet und der ursprüngliche Zustand vor der Ladung hergestellt wird. (Proc. of the Roy. Soc. 35. 67; Naturf. 16. 240.)

## 2. Allgemeine Chemie.

**W. Lenz**, *Formeln, um das Verhältniß zu ermitteln, in welchem zwei Lösungen von bekanntem Prozentgehalte gemischt werden müssen, um eine Lösung von bestimmtem anderweiten Prozentgehalte zu erzielen.* Die von WRAPPELMEIER (S. 223) zu diesem Zwecke gegebenen Formeln sind keineswegs handlich. Vf. benutzt seit Jahren für alle einschlägigen Berechnungen eine sehr einfache Formel, deren Mitteilung vielleicht manchem die Arbeit der eigenen Ableitung und damit Zeit erspart:

Sei  $x$  die gesuchte Menge der Flüssigkeit von  $a$  Prozent  
 $y$  die zu mischende " "  $b$  "  
 $z$  die zu mischende " "  $c$  "  
 so ist  $xa + yb = (x + y)c$  } vorausgesetzt  $a + b > c$ ,  
 und  $x + y = z$

hieraus folgt 1.  $y = \frac{z(c-a)}{b-a}$  ( $x = z - y$ )  
 oder 2.  $x = \frac{z(c-b)}{a-b}$  ( $y = z - x$ )  
 und 3.  $z = \frac{x(c-a)}{b-c} + x$  (aus  $y = \frac{x(c-a)}{b-c}$ )  
 oder 4.  $x = \frac{y(c-b)}{a-c} + y$  (aus  $x = \frac{y(c-b)}{a-c}$ )

Die Formeln 1 und 2 dienen dazu, die Mengen der beiden zu mischenden Flüssigkeiten zu berechnen, wenn man eine bestimmte Menge (z. B. 1 kg) der Mischung bereiten will; die Formeln 3 und 4 geben an, wie viel Mischung erzielt wird, wenn man eine gegebene Flüssigkeit von anderem Prozentgehalte so weit vermischt, daß die Mischung einen bestimmten (zwischen den Gehalten der Komponenten liegenden) Prozentgehalt bekommen soll. Die Gleichungen 2 und 4 sind natürlich überflüssig, weil man sich ja unter  $y$  und  $x$  beliebig die größere oder kleinere Zahl vorstellen kann.

Wer übrigens sich für die einschlägigen Rechnungen interessiert, der lese F. BÄDEKER „Über Verdünnung und Verdichtung von Flüssigkeiten zu einem bestimmten spez. Gew.“ Archiv d. Pharmazie. Der ganzen Folge 12. Bd. S. 1–13. Dieser letzteren Arbeit ist die in den pharmazeutischen Kalendern mitgeteilte und erläuterte Gleichung:

$$x:y = c - b : a - c$$

entnommen; außerdem enthält die Arbeit jedoch noch viele sehr interessante Einzelheiten, welche gegenwärtig ziemlich allgemein vergessen zu sein scheinen. (Rep. anal. Chem. 3. 181–182.)

**Maximilian Gerber**, Über die *Hypothese von Prout*. Im J. 1815 konnte PROUT, indem er sich auf die stöchiometrischen Bestimmungen seiner Zeitgenossen stützte, die Hypothese aufstellen, daß die Atomgewichte aller Elemente ganze Vielfache von dem Atomgewichte des Wasserstoffes seien. Die Existenz einer solchen Beziehung unter den Atomgewichten führte weiter zu der Annahme, daß der Wasserstoff die primordiale Substanz sei, aus welcher durch Kondensation alle übrigen Elemente nach analogen Gesetzen entstünden, welche für die Bildung der zusammengesetzten Körper gelten. Die von den alten Philosophen angenommene Einheit der Materie fand sich also in einem gewissen Sinne durch den Versuch bestätigt. Später erkannte man aus den Versuchen von BERZELIUS, MARIGNAC, DUMAS, STAS u. a., daß die PROUT'sche Einheit auf  $\frac{1}{4}$  (DUMAS),  $\frac{1}{8}$ ,  $\frac{1}{16}$  und selbst noch weiter (STAS) reduziert werden mußte, um jener Hypothese zu genügen. In dieser Form läßt sich die Richtigkeit des Gesetzes auf experimentellem Wege nicht mehr prüfen, da die Genauigkeit und Zuverlässigkeit unserer Versuchsmethoden Grenzen hat, über welche hinaus man keine sicheren Schlüsse mehr ziehen kann. Obgleich hiernach die experimentelle Kontrolle zu negativen Resultaten geführt hat, so ist die PROUT'sche Hypothese gleichwohl nicht aufgegeben, sondern im Prinzip zugegeben worden, nur daß man über die Größe der Einheit im ungewissen ist.

Einer unserer bedeutendsten Chemiker hat sie immer als den unvollkommenen Ausdruck eines Naturgesetzes betrachtet. Selbst diejenigen, deren Arbeiten am meisten dazu beigetragen haben, die Hypothese in ihrer ursprünglichen Form zu beseitigen, haben unter ihrem Einflusse gestanden.

„Als ich diese lange und mühsame Arbeit begann,“ sagt STAS in bezug auf seine klassischen Atomgewichtsbestimmungen, „war ich ein eifriger Anhänger der Hypothese

des englischen Chemikers.“ Ja, es giebt wohl keinen Autor, welcher sie leugnet, ohne zugleich das Bedauern zu verraten, daß sie im Widerspruche mit den experimentellen Thatsachen steht.

In der That befriedigt die Hypothese von PROUT und die damit in Zusammenhang stehende Doktrin das natürliche Bedürfnis unseres Geistes, die Naturerscheinungen auf möglichst einfache Ursachen zurückzuführen, und in der Wissenschaft sind bis jetzt keine positiven Thatsachen bekannt, welche geeignet wären, eine solche verlockende Idee a priori zu verwerfen. Im Gegenteile finden sich unter den etwa 30 Atomgewichten, die auf einige Hundertstel Prozent genau bestimmt sind, mindestens 20, welche sich einer ganzen Zahl so nähern, daß man sich schwer zu der Annahme verstehen kann, eine derartige Übereinstimmung für ein bloßes Spiel des Zufalles zu halten.

Bereits seit einigen Jahren hat der Vf. sich mit der Frage beschäftigt, ob es nicht möglich sei, die Hypothese von PROUT vielleicht in eine neue Form zu bringen, die mehr mit den modernen Lehren der Chemie über die Konstitution der Materie in Einklang steht. Ausgehend von der dynamischen Hypothese, nach welcher das Atom das Resultat einer Ätherschwingung ist (WILLIAM THOMSON und DELLINGSHAUSEN), nahm er an, daß eine erste, in diesem Mittel erzeugte Schwingung andere Schwingungen hervorbringen muß, welche zu der ersten in ähnlichen Beziehungen stehen, wie bei den Schallschwingungen. Indem er weiter annahm, daß eines der spezifischen Schwingungselemente, z. B. die Schwingungszahl, durch das Atomgewicht gemessen werde, suchte er auf grund dieser doppelten Hypothese unter den Atomgewichten ähnliche Relationen aufzufinden, wie die der Grundtöne zu ihrem Obertone.

Auf grund solcher Betrachtungen gelangte er bereits vor einigen Jahren dazu, folgenden Satz auszusprechen (s. Les Mondes, Febr. 1881):

Teilt man die Elemente nach ihrer Wertigkeit in vier Klassen, so läßt sich für jede ein Divisor aufstellen, welcher größer als 1 ist oder der Einheit sehr nahe steht, und der so beschaffen ist, daß die Atomgewichte einer jeden Klasse genaue Vielfache nach sehr einfachen Faktoren dieses gemeinschaftlichen Divisors sind.

Die erste dieser Klassen enthält die einatomigen Elemente, also die Alkalimetalle, deren Oxyde die Formel  $R_2O$ , und deren Chloride  $RCl$  haben, sowie die Halogene:

gemeinschaftlicher Divisor  $d_1 = 0,769$ .

Die zweite Klasse umfaßt die zwei- oder vieratomigen Elemente der Alkalierdmetalle und der Gruppe des Sauerstoffes und Kohlenstoffes:

gemeinschaftlicher Divisor  $d_2 = 1,995$ .

Der dritten Klasse gehören die Elemente an, welche sich drei- oder fünfwertig verhalten: Stickstoff, Bor etc., deren Oxyde  $R_3O_5$  und deren Chloride  $RCl_3$  und  $RCl_5$  sind:

gemeinschaftlicher Divisor  $d_3 = 1,559$ .

Die vierte Klasse endlich, welche die zahlreichste ist, umfaßt die schweren Metalle, deren Oxyde  $RO$  und  $R_2O_3$  sind:

gemeinschaftlicher Divisor  $d_4 = 1,245$ .

Zur Erläuterung verweist der Vf. auf die unten folgenden Tabellen; er hat dieselben, um sie mit dem Gesetze von MENDELEJEFF besser in Einklang zu bringen, seitdem etwas modifiziert, doch sind diese Änderungen so unbedeutend, daß sie an dem Grundgedanken nichts ändern.

Über die Divisoren hatte sich der Verf. in der Art ausgesprochen, daß er sie für durchaus empirisch erklärte, und daß unter ihnen keine einfache Relation bestünde.

Kurze Zeit nach der Veröffentlichung jener Arbeit sprach sich der amerikanische Astronom EARLE PLINY CHASE folgendermaßen aus:

„Die gemeinschaftlichen Divisoren, von denen GERBER meint, daß sie zu einander in keiner Relation stehen, zeigen gleichwohl sehr einfache Beziehungen.“

GERBER'S Einheiten  
für O = 15,96  
 $H = \frac{13}{10} d_1 = 0,9997$   
 $d_1 = 0,769$   
 $d_2 = 1,995$   
 $d_3 = 1,559$   
 $d_4 = 1,245$

Philotaktische Einheiten  
für O = 15,96  
 $H = \frac{1}{10} O = 0,998$   
 $d_1 = \frac{5}{13} d_2 = 0,7673$   
 $d_2 = \frac{1}{8} O = 1,995$   
 $d_3 = \frac{5}{8} \frac{5}{13} H = 1,559$   
 $d_4 = \frac{5}{18} d_2 = 1,247$



Drückt man diese Faktoren als Funktionen von H aus, indem man das Verhältnis  $\frac{H}{O} = \frac{1}{16}$  setzt, und berechnet die Werte der Divisoren, indem man als Basis O = 16 und O = 15,96 nimmt, so erhält man:

|                                 | für O = 15,96 | für O = 16 |
|---------------------------------|---------------|------------|
| $d_1 = H^{10/18}$               | = 0,7673      | 0,76923    |
| $d_2 = 2H$ (od. $1H$ )          | = 1,995       | 2,00       |
| $d_3 = H^{25/16} = H^{(5/4)^2}$ | = 1,5586      | 1,5625     |
| $d_4 = H^{5/4}$                 | = 1,246875    | 1,25.      |

In diesen zwei Reihen von Werten finden sich drei der früheren empirischen Divisoren des Vfs. Hiermit ergibt sich nun folgendes:

1. Die Multiplen dieser vier Divisoren umfassen alle gut untersuchten Atomgewichte.
2. Jedem Divisor entsprechen sehr gut alle Elemente einer natürlichen Gruppe.
3. Ein jedes Atomgewicht findet im allgemeinen nur in einer einzigen Reihe ein Multipulum, welches ihm entspricht, und diese Reihe ist dann gerade diejenige, zu der auch die verwandten Elemente gehören.

In der folgenden Tabelle sind die Atomgewichte in dieser Weise berechnet. Es sind dabei die Zahlen zu grunde gelegt, welche CLARKE vor kurzem (81. 200) neu berechnet hat.

#### Erster Divisor.

| Gemeinschaftlicher Faktor |                       | { für O = 15,96 $d_1 = 0,7673$<br>für O = 16,00 $d'_1 = 0,76923$ |          |       |
|---------------------------|-----------------------|------------------------------------------------------------------|----------|-------|
|                           |                       | Berechnet als                                                    | Gefunden |       |
|                           |                       | Multipla von                                                     |          |       |
|                           |                       | d                                                                | d'       |       |
| Lithium                   | $3 \times 3 d = 9$    | $d = 6,91$                                                       | 6,92     | 7,0   |
| Natrium                   | $10 \times 3 d = 30$  | $d = 23,02$                                                      | 23,08    | 23,03 |
| Kalium                    | $17 \times 3 d = 51$  | $d = 39,13$                                                      | 39,23    | 39,1  |
| Rubidium                  | $37 \times 3 d = 111$ | $d = 85,17$                                                      | 85,38    | 85,3  |
| Cäsium . . . . .          | $172 d = 131,98$      | 132,31                                                           | 132,2    |       |
| Fluor . . . . .           | $25 d = 19,18$        | 19,23                                                            | 19,1     |       |
| Chlor . . . . .           | $46 d = 35,30$        | 35,38                                                            | 35,37    |       |
| Brom . . . . .            | $104 d = 79,80$       | 80,00                                                            | 79,9     |       |
| Jod . . . . .             | $165 d = 126,60$      | 126,92                                                           | 126,7    |       |

#### Anhang.

|                       |                    |        |        |
|-----------------------|--------------------|--------|--------|
| Wasserstoff . . . . . | $13/10 d = 0,9975$ | 1,00   | 1,00   |
| Kupfer . . . . .      | $82 d = 62,92$     | 63,08  | 63,2   |
| Silber . . . . .      | $140 d = 107,42$   | 107,69 | 107,66 |
| Gold . . . . .        | $256 d = 196,43$   | 196,92 | 196,3  |

#### Zweiter Divisor.

| Gemeinschaftlicher Faktor |                            | { für O = 15,96 $d_2 = 1,995$ $\frac{1}{2}d_2 = 0,9975$<br>für O = 16,00 $d'_2 = 2,000$ $\frac{1}{2}d'_2 = 1,0000$ |        |       |
|---------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------|
| Sauerstoff                | $1 \times 8 d = 8$         | $d = 15,96$                                                                                                        | 16,00  | 15,96 |
| Schwefel                  | $2 \times 8 d = 16$        | $d = 31,92$                                                                                                        | 32,00  | 31,98 |
| Selen . . . . .           | $39\frac{1}{2} d = 78,80$  | 79,00                                                                                                              | 78,9   |       |
| Tellur                    | $8 \times 8 d = 64$        | $d = 127,68$                                                                                                       | 128,00 | 127,8 |
| Magnesium                 | $3 \times 4 d = 12$        | $d = 23,94$                                                                                                        | 24,00  | 23,96 |
| Calcium                   | $5 \times 4 d = 20$        | $d = 39,90$                                                                                                        | 40,00  | 39,95 |
| Strontium                 | $11 \times 4 d = 44$       | $d = 87,78$                                                                                                        | 88,00  | 87,5  |
| Barium . . . . .          | $68\frac{1}{2} d = 136,66$ | 137,00                                                                                                             | 136,7  |       |
| Kohlenstoff               | $3 \times 2 d = 6$         | $d = 11,97$                                                                                                        | 12,00  | 11,97 |
| Silicium                  | $7 \times 2 d = 14$        | $d = 27,93$                                                                                                        | 28,00  | 28,00 |
| Titan                     | $5 \times 5 d = 25$        | $d = 49,88$                                                                                                        | 50,00  | 49,9  |
| Zirkonium                 | $9 \times 5 d = 45$        | $d = 89,78$                                                                                                        | 90,00  | 90,0  |
| Zinn . . . . .            | $59 d = 117,71$            | 118,00                                                                                                             | 117,8  |       |

|                       |                  | Berechnet als<br>Multipla von | Gefunden |       |
|-----------------------|------------------|-------------------------------|----------|-------|
|                       |                  | $d$                           | $d'$     |       |
| Blei . . . . .        | $103\frac{1}{2}$ | $d = 206,48$                  | 207,00   | 206,6 |
| Thorium . . . . .     | $116\frac{1}{2}$ | $d = 232,42$                  | 233,00   | 232,4 |
| Zink . . . . .        | $32\frac{1}{2}$  | $d = 64,84$                   | 65,00    | 64,95 |
| Kadmium . . . . .     | 56               | $d = 111,72$                  | 112,00   | 111,8 |
| Quecksilber . . . . . | 100              | $d = 199,5$                   | 200,00   | 199,8 |
| Molybdän . . . . .    | 48               | $d = 95,76$                   | 96,00    | 95,8  |
| Wolfram . . . . .     | 92               | $d = 183,54$                  | 184,00   | 183,8 |
| Uran . . . . .        | $119\frac{1}{2}$ | $d = 238,41$                  | 239,00   | 238,7 |

## Dritter Divisor.

| Gemeinschaftlicher Faktor |               | für O = 15,96<br>für O = 16,00 | $d_1 = 1,5586$<br>$d_2 = 1,5625$ |        |
|---------------------------|---------------|--------------------------------|----------------------------------|--------|
| Stickstoff . . . . .      | 9             | $d = 14,03$                    | 14,06                            | 14,025 |
| Phosphor . . . . .        | $5 \times 4$  | $d = 20$                       | 31,25                            | 31,2   |
| Arsen . . . . .           | $12 \times 4$ | $d = 48$                       | 75,00                            | 74,9   |
| Antimon . . . . .         | $11 \times 7$ | $d = 77$                       | 120,31                           | 120,02 |
| Wismut . . . . .          | $19 \times 7$ | $d = 133$                      | 207,81                           | 207 ?  |
| Bor . . . . .             | 7             | $d = 10,91$                    | 10,94                            | 10,9   |
| Vanadium . . . . .        | $11 \times 3$ | $d = 33$                       | 51,56                            | 51,3   |
| Niobium . . . . .         | $20 \times 3$ | $d = 60$                       | 93,75                            | 94 ?   |
| Tantal . . . . .          | $39 \times 3$ | $d = 117$                      | 182,81                           | 182,3  |
| Didym . . . . .           | $31 \times 3$ | $d = 93$                       | 145,31                           | 145,28 |

## Vierter Divisor.

| Gemeinschaftlicher Faktor |     | für O = 15,96<br>für O = 16,00 | $d_1 = 1,246875$<br>$d_2 = 1,250$ |         |
|---------------------------|-----|--------------------------------|-----------------------------------|---------|
| Beryllium . . . . .       | 11  | $d = 13,72$                    | 13,75                             | 13,65   |
| Aluminium . . . . .       | 22  | $d = 27,43$                    | 27,5                              | 27,4    |
| Skandium . . . . .        | 35  | $d = 43,64$                    | 43,75                             | 44 ?    |
| Chrom . . . . .           | 42  | $d = 52,37$                    | 52,50                             | 52,3    |
| Eisen . . . . .           | 45  | $d = 56,11$                    | 56,25                             | 56,0    |
| Gallium . . . . .         | 55  | $d = 68,58$                    | 68,75                             | 68,9    |
| Indium . . . . .          | 91  | $d = 113,47$                   | 113,75                            | 113,5   |
| Thallium . . . . .        | 163 | $d = 203,24$                   | 203,75                            | 203,8   |
| Zink . . . . .            | 52  | $d = 64,84$                    | 65,00                             | 64,95   |
| Quecksilber . . . . .     | 160 | $d = 199,50$                   | 200,00                            | 199,8   |
| Mangan . . . . .          | 44  | $d = 54,86$                    | 55,00                             | 54,8    |
| Eisen . . . . .           | 45  | $d = 56,11$                    | 56,25                             | 56,0    |
| Nickel . . . . .          | 46  | $d = 57,36$                    | 57,50                             | 57,9    |
| Kobalt . . . . .          | 47  | $d = 58,60$                    | 58,75                             | 58,9    |
| Ruthenium . . . . .       | 83  | $d = 103,49$                   | 103,75                            | 103,5   |
| Rhodium . . . . .         | 84  | $d = 104,74$                   | 105                               | 104,1 ? |
| Palladium . . . . .       | 85  | $d = 105,98$                   | 106,25                            | 106,3   |
| Iridium . . . . .         | 155 | $d = 193,27$                   | 193,75                            | 193,22  |
| Platin . . . . .          | 156 | $d = 194,51$                   | 195                               | 194,6   |
| Osmium . . . . .          | 159 | $d = 198,25$                   | 198,75                            | 198,6   |

## Beziehungen der Divisoren zu H.

| für $\begin{cases} O = 15,96 \\ H = 0,9975 \end{cases}$ |              | für $\begin{cases} O = 16 \\ H = 1 \end{cases}$ |
|---------------------------------------------------------|--------------|-------------------------------------------------|
| $d_1 = H \ 10/13$                                       | $= 0,7673$   | 0,76923                                         |
| $d_2 = H \text{ od. } 2H$                               | $= 1,9950$   | 2,000 od. 1,000                                 |
| $d_3 = H \ 25/16 = H \ (5/4)^2$                         | $= 1,5586$   | 1,5625                                          |
| $d_4 = H \ 5/4$                                         | $= 1,246875$ | 1,2500.                                         |

**W. Müller-Erbach**, *Dichtigkeit und die chemische Verwandtschaft der Elemente in verschiedenen allotropischen Zuständen*: Schwefel, Selen, Phosphor, Kohlenstoff, Kiesel, Bor, Arsen, Zinn. (LIEB. ANN. 218. 113—20.)

**Gunz**, *Thermische Untersuchungen über die Auflösung der Fluorwasserstoffsäure in Wasser*. 1. Lösungswärme von HFl in Wasser. Trocknes Fluorwasserstoffgas wurde in Wasser geleitet ( $\frac{1}{4}$  Äq. zu 1 l), wobei sich +11,8 cal entwickelten.

2. Lösungswärme der flüssigen Fluorwasserstoffsäure. Letztere wurde durch Kondensation dargestellt und im Kalorimeter vorsichtig mit Wasser gemischt. Die Lösungswärme betrug +4,56 cal bei 17°.

3. Verdampfungswärme der flüssigen HFl. Diese ergibt sich aus der Differenz der beiden vorigen Versuche  $11,8 \text{ cal} - 4,56 \text{ cal} = 7,24 \text{ cal}$ , welche Zahl der Verdampfung von 1 Äq = 20 g flüssiger HFl entspricht.

4. Verdünnungswärme der Fluorwasserstoffsäure. Man setzt zu einer großen Menge Wasser (300—400  $\text{H}_2\text{O}$ ) soviel wässrige Fluorwasserstoffsäure, daß darin etwa 5 g HFl enthalten sind; die genaue Zusammensetzung der Lösung wurde acidimetrisch bestimmt. Bei 17° erhielt man folgende Resultate:

| Anfangsflüssigkeit               | Endflüssigkeit                 | Entwickelte Wärme   |
|----------------------------------|--------------------------------|---------------------|
| HFl wasserfrei                   | HFl + 400 $\text{H}_2\text{O}$ | + 4,560 cal         |
| HFl + 0,50 $\text{H}_2\text{O}$  | "                              | + 2,050             |
| HFl + 1,07 $\text{H}_2\text{O}$  | "                              | + 0,720             |
| HFl + 2,25 $\text{H}_2\text{O}$  | "                              | + 0,450             |
| HFl + 6,51 $\text{H}_2\text{O}$  | "                              | + 0,100             |
| HFl + 12,03 $\text{H}_2\text{O}$ | "                              | zu vernachlässigen. |

Man sieht, daß die Verdünnungswärme von 2  $\text{H}_2\text{O}$  an sehr gering ist. Diese Resultate lassen sich durch folgende Formeln ausdrücken, wo  $Q$  die Verdünnungswärme von



bedeutet:

1. von  $n = 0$  bis  $n = 0,5$  Formel:  $Q = 4,56 \text{ cal} - 5,02 n$
2. „  $n = 0,5$  bis  $n = 2,0$  „  $Q = \frac{1,3}{0,13+n}$
3. „  $n = 2$  bis  $n = 10$  „  $Q = \frac{1,3}{0,13+n} - 0,10$ .

Von  $\text{HFl} + 2\text{H}_2\text{O}$  an tritt eine rasche, wenn auch geringe Variation ein, was auf die Existenz eines Hydrates von obiger Formel hinweist. (C. r. 96. 1659—61. [4.\*] Juni.)

**De Forcrand**, *Thermische Untersuchung über die Umwandlung von Glykolid in Glykolsäure*. Durch Deshydratation der Glykolsäure erhält man das Glykolid  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ , welches wieder durch Fixierung der Elemente des Wassers in Glykolsäure übergeht. Das Glykolid löst sich in Wasser langsam und unvollständig, verwandelt sich aber in verdünnter Natronlauge rasch in Natriumglykolat. Nach der Reaktion ist die Flüssigkeit neutral, wenn man beide Substanzen in äquivalenten Mengen angewendet hatte; es hat sich also keine Diglykolsäure gebildet und die Hydratation ist vollständig und unmittelbar. Der Vorgang wurde im Kalorimeter verfolgt. Die Natronlösungen enthielten 1 Äq. und  $\frac{1}{2}$  Äq. im Liter; bei 13° erhielt man:

+11,93 cal, +12,00 cal, +12,12 cal, +11,94 cal, +11,84 cal; im Mittel +11,96 cal.

Die Neutralität der Lösung wurde jedesmal festgestellt. Zur weiteren Kontrolle setzte man dem Produkte eine äquivalente Menge Schwefelsäure (1 Äq. = 2 l) zu, um zu konstatieren, ob die entwickelte Wärme genau dieselbe sei, wie die, welche die Glykolsäure liefern muß. Man erhielt +2,68 cal, +2,68 cal, +2,63 cal.

Bei zwei Versuchen wurde die Schwefelsäure erst hinzugesetzt, nachdem die Flüssigkeit in einem geschlossenen Gefäße mehrere Stunden lang auf 100° erhitzt war, um, wenn es nötig war, die Transformation in normale Glykolsäure zu bewirken. Man erhielt: +2,55 cal, +2,55 cal. Also sind die beiden Zahlen, die man in der Wärme und in der Kälte erhielt, gleich und entsprechen nahezu der Differenz der Neutralisationswärme des Natrons durch Schwefelsäure (+15,96 cal), und der normalen Glykolsäure (+13,60 cal). Man ist daher zu der Annahme berechtigt, daß die Umwandlung des Glykolids in Natriumglykolat bei Gegenwart von Natron eine vollständige und unmittelbare ist. (C. r. 96. 1661—63. [4.\*] Juni.)

### 3. Anorganische Chemie.

**J. H. Gladstone** und **A. Tribe**, *Einwirkung des Kupfer-Zinkpaares auf Stickoxyd*. Wenn Stickoxyd über das feuchte Kupfer-Zinkpaar geleitet wird, so wird Ammoniak, aber weder Stickoxydul, noch Stickstoff gebildet. Ein Versuch, freien Stickstoff auf diese Weise in Ammoniak zu verwandeln, ergab ein negatives Resultat. (Chem. N. 47. 277. 15. [7.] Juni. London, Chem. Soc.)

**J. H. Gladstone** und **A. Tribe**, *Wiedergewinnung von Jod aus organischen Jodrückständen*. Die Rückstände werden mit Wasser oder Alkohol angerührt und mit dem Kupfer-Zinkpaar in Berührung gebracht. Hierbei bildet sich Zinkjodid, welches man mit heissem Wasser extrahiert. Das Jod wird dann durch Einwirkung von Salzsäure und Chlorkalk daraus wieder gewonnen. (Chem. N. 47. 277. 15. [7.] Juni. London, Chem. Soc.)

**Lecoq de Boisbaudran**, *Über Kaliumiridium-sulfat*. In seiner Arbeit: „Über einige empfindliche Reaktionen der Iridiumsälze“ (S. 459) erwähnt der Vf. ein grünes Kaliumiridium-sulfat, welches als unlöslicher Rückstand hinterbleibt, wenn man das Glühprodukt einer Iridiumverbindung mit Kaliumdisulfat in Wasser löst, welches neutrales schwefelsaures Kalium enthält. Der Vf. hat dieses Salz genauer untersucht und dafür die Formel



gefunden. (C. r. 96. 1406—7. [14.] Mai.)

In einer zweiten Mitteilung unter dem Titel: Bemerkung zu dem violetten Iridium-sulfat“, macht der Verf. noch einige genauere Angaben über diese Verbindung. (C. r. 96. 1551.)

**G. Lunge**, *Spezifische Gewichte der Lösungen von Ammoniak*. Die Tabellen über die spez. Gewichte der Lösungen zeigen vielfach ziemlich erhebliche Differenzen und dürfen deshalb nur mit Vorsicht benutzt werden. Besonders auffällig tritt dies bei den Tabellen für Ammoniaklösungen hervor. Vf. liess letztere deshalb revidieren.

Reine konz. Ammoniakflüssigkeit, sowie die daraus dargestellten verdünnteren Lösungen wurden durch Abwägen im Stöpselfläschchen und Titrieren mit sehr genau gestellter Normalsalzsäure und Methylorange analysiert. Jede Bestimmung wurde mindestens dreimal für dieselbe Stärke gemacht. Die spez. Gewichte wurden bei 14° C. mittels eines Pyknometers ermittelt und ebenfalls drei Versuche für jede Stärke angestellt. Die Resultate sind auf Wasser von 4° und auf den luftleeren Raum reduziert. Folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Prozentigkeiten und in den folgenden Spalten die aus den Tabellen von **Carius**, **Wachsmuth**, **Ure**, **Dalton** und **Davy** für die dieselben spez. Gewichte durch Interpolation ermittelten Werte.

| Spez. Gew.<br>bei 14° C. | Proz. NH <sub>3</sub><br>SMITH | Proz. NH <sub>3</sub><br>CARIUS | Proz. NH <sub>3</sub><br>WACHSM. | Proz. NH <sub>3</sub><br>URE | Proz. NH <sub>3</sub><br>DALTON | Proz. NH <sub>3</sub><br>DAVY |
|--------------------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| 0,8933                   | 31,0                           | 31,8                            | 29,9                             | 27,8                         | 24,0                            | 27,6                          |
| 0,9116                   | 23,8                           | 24,6                            | 23,8                             | 23,1                         | 19,5                            | 23,6                          |
| 0,9246                   | 20,4                           | 20,2                            | 19,7                             | 19,4                         | 16,4                            | 19,8                          |
| 0,9400                   | 15,6                           | 15,4                            | 15,0                             | 14,7                         | 12,9                            | 15,5                          |
| 0,9536                   | 11,7                           | 11,7                            | 11,3                             | 11,3                         | 10,2                            | 11,8                          |
| 0,9780                   | 5,1                            | 5,2                             | 4,9                              | 5,0                          | 4,5                             | -                             |

Der hieraus zu ziehende Schluss ist notwendigerweise der, daß von allen bisher veröffentlichten Tabellen über das spez. Gewicht von Ammoniakflüssigkeit diejenige von **Carius** der Wahrheit am nächsten kommt und ausschliesslich in Anwendung gebracht werden sollte. Die ohnehin schon vorhandene Vielheit von Tabellen noch durch eine neue zu vermehren, schien den Umständen nach nicht angezeigt. (Chem. Ind. 6. 2; Pharm. Centralh. 24. 173—74.)

### 7. Analytische Chemie.

**A. Müntz**, *Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes in den Sulfo-carbonaten*. Diese Methode gründet sich auf die Löslichkeit des flüssigen oder dampfförmigen Schwefelkohlenstoffes in Petroleum. Das Volum des letzteren nimmt proportional mit dem des ersteren zu; es findet keine Kontraktion statt. Man braucht daher bloß die Volumzunahme des Petroleums zu bestimmen, um das Volum des Schwefelkohlenstoffes direkt zu erhalten;

durch Multiplikation mit dem spezifischen Gewicht erhält man dann die Gewichtsmenge. Der Vf. benutzt dazu einen Ballon von 500 ccm Inhalt, in welchen man 30 ccm des zu untersuchenden Sulfocarbonates, also ungefähr 42 g bringt, da die Dichte des käuflichen Produktes etwa 1,4 beträgt. Man setzt 100 ccm Wasser und 100 ccm einer gesättigten Lösung von Zinksulfat zu. Der Ballon wird mit einem Kautschukstöpsel verschlossen, durch welchen ein rechtwinklig gebogenes Rohr geht, dessen äußerer Schenkel sehr lang und zu einer Spitze ausgezogen ist. Dieser Schenkel wird durch ein Kühlrohr geführt und letzterer unten mit einem Kork verschlossen. Man stellt den Apparat mittelst eines Retortenhalters so auf eine Lampe, daß der äußere lange, von dem Kühlrohr umgebene Schenkel des Gasableitungsrohres unter einem Winkel von  $45^\circ$  geneigt ist. Das freie Ende des Ableitungsrohres taucht in ein graduiertes Glasrohr von 60 ccm Inhalt. In dieses bringt man etwa 30 ccm gewöhnliches Petroleum, dessen Volum man genau mißt. Das ausgezogene Glasrohr muß bis zu  $\frac{3}{8}$  in das Petroleum eintauchen. Man schüttelt das Gemenge im Kolben und erwärmt gelinde. Zuletzt steigert man die Hitze etwas; währenddessen läßt man Wasser durch das Kühlrohr strömen. Hierbei entweichen zugleich Wasserdämpfe mit dem Schwefelkohlenstoff, welche sich in der graduierten Röhre kondensieren. Das Volum des Wassers bringt man in Abrechnung. (C. r. 96. 1430—33. [14.] Mai.)

**A. Lohr, Bestimmung von Zink.** Leitet man in die heiße, neutrale oder schwach salzsaure Lösung einer Zinkverbindung einen mäsig starken Strom von Schwefelwasserstoff, so fällt Schwefelzink schneeweiß und fast pulverig nieder. Nach etwa einstündigem Einleiten setzt man wenig essigsäures Natrium hinzu und leitet nochmals Schwefelwasserstoff ein. Der Niederschlag läßt sich leicht abfiltrieren und wird dann mit einer schwachen Schwefelwasserstoff haltigen Chlornatriumlösung ausgewaschen. Das Schwefelzink wird in wenig mäsig starker Salzsäure gelöst und die gut ausgekochte Lösung; welcher man zur völligen Zerstörung von Schwefelwasserstoff etwas Salpetersäure zusetzen kann, mit Natriumcarbonat in gewöhnlicher Weise gefällt und das gewonnene basische Zinkcarbonat entsprechend weiter behandelt. Säure Zinklösungen neutralisiert man in der Hitze mit Natriumcarbonat, ammoniakalische mit Salzsäure.

Das Verfahren soll sich auch zur Trennung kleiner Mengen Kobalt, Nickel und Mangan von größeren Mengen Zink eignen. Sind erstere in größeren Mengen vorhanden, so ist die Trennung meist nicht vollständig und muß wiederholt werden. (Ber. d. Österr. Chem. Ges. 1883. 5; Pol. J. 248. 303.)

**Oskar C. S. Carter, Trennung von Kobalt, Nickel und Zink.** Die Chloride werden mit Bromwasser und überschüssiger Natronlauge in der Kälte behandelt. Hierbei werden Nickel und Kobalt als Hydroxyde,  $\text{Ni}_2(\text{OH})_6$  und  $\text{Co}_2(\text{OH})_6$ , gefällt, während das Zinkhydroxyd,  $\text{Zn}(\text{HO})_2$ , in Lösung geht und durch Filtrieren von jenem getrennt werden kann. Im Filtrat schlägt man das Zink durch Schwefelammonium als Schwefelzink nieder. Die beiden Hydroxyde des Nickels und Kobalts werden in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und Ferricyankalium zugesetzt. Die Gegenwart von Kobalt wird durch die blutrote Färbung erkannt, welche das Ferricyanid mit Kobaltsalzen giebt, selbst bei Gegenwart von  $\text{Fe}_3(\text{CNS})_6$ . Durch Kochen wird das Nickel als kupferroter Niederschlag gefällt, während die Färbung der Kobaltlösung unverändert bleibt. Man filtriert von dem Nickel den Niederschlag ab und hat nun das Kobalt im Filtrat, welches durch Schwefelammonium vollständig als Sulfid ausgefällt wird. (Chem. News 47. 237. Philadelphia.)

**Lecoq de Boisbaudran, Über einige sehr empfindliche Reaktionen der Iridiumsalze.**

1. Die Iridiumlösung (Chlorid oder Sulfat) wird mit einem Überschuss von Schwefelsäure versetzt und bis zum Auftreten weißer Dämpfe konzentriert. Man kann auch das Iridiumsalz sogleich mit überschüssigem Kaliumdisulfat mischen. Die Masse wird hierauf in einer Goldschale zur Dunkelrotglut erhitzt und bei dieser Temperatur einige Minuten erhalten. Ist die Menge des Iridiums nicht zu groß, so löst sich das Ganze in Wasser zu einer grünen, häufig auch blauen oder violetten Flüssigkeit. In den konzentrierten Lösungen setzt sich beim Abkühlen ein dunkelgrünes Krystallpulver ab, welches Iridium, Kalium und Schwefelsäure enthält. Dieses Salz löst sich in reinem oder mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser klar und wird durch neutrales Kaliumsulfat abgeschieden. Ohne erst die verschiedenen Salze abzuschcheiden, sättigt man fast vollständig durch Kalium (oder Ammoniak), wobei man die Flüssigkeit abkühlt. Dadurch scheidet sich viel Kaliumsulfat ab, welches den größeren Teil des Iridiums mit niederreißt und sich blaßgrün färbt. Das auf einem Filter gesammelte Salz wird mit einer Lösung von neutralem Kaliumsulfat ausgewaschen, die Lösung hierauf mit den Waschwässern vereinigt und 15—30 Minuten lang gekocht, wobei die grünen, blauen oder violetten Salze des Iridiums sich in eine Verbindung umwandeln, deren Base durch überschüssiges Kali oder Ammoniak vollständig gefällt und durch verdünnte Schwefelsäure mit violetter Farbe, die in ver-

dünner Lösung rosa erscheint, gelöst wird. Das Iridiumhaltige Kaliumsulfat giebt, wenn es in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst und erhitzt wird, mit Kali oder Ammoniak dasselbe Oxyd, welches sich in verdünnter Schwefelsäure mit violetter Farbe löst. Ist die zum Sieden erhitzte Lösung nur sehr schwach sauer, so scheidet sich das Oxyd schon vor dem Alkalizusatz zum großen Teil aus: es wird dann durch verdünnte Schwefelsäure nur schwierig gelöst und muß damit, um es vollständig zu lösen, längere Zeit gekocht werden.

Wenn nur Spuren von Iridium vorhanden sind, so ist es überflüssig, das Iridiumhaltige Kaliumsulfat für sich zu behandeln; man kann es sogleich nach der Neutralisation kochen. Befürchtet man, dass die Operation nicht gut geleitet war, z. B. wenn die filtrierte alkalische Lösung eine Schwachrosafärbung besitzt, so muß man sie zur Trockne eindampfen und dann etwas Schwefelsäure zusetzen, hierauf zur Rotglut erhitzen und dann, wie oben beschrieben weiter behandeln.

Man kann auf diese Weise noch  $\frac{1}{40}$  mg Iridium (als Chlorid oder Sulfat) in 50 g Kaliumdisulfat nachweisen. Bei sehr geringen Spuren von Iridium kann die violette Farbe durch die Gegenwart eines Eisensalzes (aus dem Filter oder aus den Reagenzien) maskiert werden. In diesem Falle wird die Lösung mit Ammoniak neutralisiert, mit Ammoniumsulfhydrat versetzt, einige Zeit lang gelinde erwärmt, filtriert und fast zur Trockne eingedampft. Durch Kochen mit Königswasser werden dann die Ammoniaksalze zerstört, wobei sich der Schwefel zusammenballt und das Iridium durch die Farbe seines Tetrachlorides charakterisiert wird, deren Intensität merklich größer ist, als die des violetten Sulfates. Es ist in diesem Falle aber immer anzuraten, das Produkt von der Behandlung mit Königswasser nach den beiden folgenden Methoden, die außerordentlich empfindlich sind, zu prüfen.

2. Man setzt dem Iridiumsalz einen geringen Überschufs von Schwefelsäure zu und erhitzt bis zum Entweichen weißer Dämpfe, um sicher zu sein, daß alle etwa vorhandene Salzsäure verjagt ist; dann nimmt man die Schale vom Feuer und setzt, sobald die Entwicklung der Schwefelsäuredämpfe nachläßt, Ammoniumnitrat in kleiner Menge zu, erwärmt dann gelinde und fährt mit Zusetzen des Nitrates fort.

Hierbei tritt eine sehr intensive Blaufärbung ein, sodaß man noch  $\frac{1}{1000}$  mg Iridium deutlich dadurch erkennen kann. Sobald die Reaktion vollendet ist, entfernt man die Schale vom Feuer, während noch ein Teil des Nitrates in Zersetzung begriffen ist. Die blaue Masse löst sich in Wasser unter Beibehaltung ihrer Farbe. Mitunter tritt statt der indigblauen Färbung eine smaragdgrüne auf; man läßt dann erkalten, setzt etwas Schwefelsäure zu der Masse, erhitzt gelinde und sieht das reine Blau auftreten. Die Beimengung fremder Metalle beeinträchtigt die Empfindlichkeit der Reaktion mehr oder weniger; sie kann indes bei Gegenwart von Gold, Ruthenium, Platin und Rhodium noch mit Sicherheit angewendet werden.

3) Wenn man die Salzsäure nicht durch genügend lange Erhitzung mit Schwefelsäure völlig ausgetrieben hat und Ammoniumnitrat oder Chlorhydrat sogleich oder in kurzen Zwischenräumen zusetzt, so tritt die Blaufärbung nicht auf, sondern die Masse wird rosa. Der Überschufs der Ammoniaksalze zerstört die Farbe zum Teil, dieselbe tritt aber wieder auf, wenn man ein wenig Schwefelsäure zusetzt und gelinde erhitzt. Am besten ist es, in die heiße Schwefelsäure zuerst Ammoniumchlorid und dann sogleich Nitrat zuzusetzen und den Apparat vom Feuer zu nehmen, während noch ein Teil der Ammoniaksalze in Zersetzung begriffen ist. Wird die Masse dann mit sehr kleinen Mengen Wasser behandelt, so scheidet sie ein rosarotes Pulver ab, welches in reinem Wasser löslich ist, aber durch eine gesättigte Lösung von Ammoniumdisulfat nicht angegriffen wird. Die wässrige Lösung scheint gewöhnliches Ammoniumiridiumchlorid zu enthalten. Diese Reaktion gestattet, noch  $\frac{1}{1000}$  mg Iridium zu erkennen.

Durch eine Kombination der unter 1, 2, 3 angegebenen Methoden ist es leicht,  $\frac{1}{100}$  mg Iridium aus der zwei millionenfachen Menge Kaliumdisulfat abzuscheiden und nachzuweisen. (C. r. 96. 1336—39. [7.] Mai.)

**K. F. Mandelin**, Über *Vanadinschwefelsäure*, ein neues Reagens für Alkaloide. Eine Lösung von Ammoniumvanadat in konzentrierter Schwefelsäure im Verhältnisse 1:100 ist als Reagens für gewisse Alkaloide geeignet. Nachstehende Alkaloide: Atropin, Caffein, Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin, Chinamin, Conhydrin, Coniin, Delphinin, Daturin, Duboisin, Hyoscyamin, Jaborin, Lycocotonin, Meconin, Nicotin, Pilocarpin, Spartein und Theobromin geben mit der Vanadinschwefelsäure keine Farbenreaktion oder doch keine nennenswerte; nur bei einzelnen derselben tritt bei längerem Stehen eine mehr oder minder starke Grünfärbung ein. Ebenso wenig erzielt man mit der konzentrierten Schwefelsäure oder dem FRÖHDE'schen Reagens bei diesen Alkaloiden eine nennenswerte Farbenveränderung. Die Alkaloide: Aspidospermin, Berberin, Colchicein, Colchicin, Cryptopin, Hydrastin, Narcein, Narcotin, Nupharin, Solanidin, Solanin und Strychnin geben mit dem

Reagens eine spezifische, von derjenigen mit reiner Schwefelsäure und dem FRÖHDE'schen Reagens abweichende Farbenreaktion, wogegen dasselbe Reagens mit Codein, Cryptopin, Delphinoidin, Delphisin, Morphinum, Oxyacanthin und Quebrachin sich dem FRÖHDE'schen Reagens ähnlich verhält.

Vf. beschreibt diese Reaktionen genauer und stellt sie tabellarisch zusammen. Den besonders charakteristischen widmet er eine eingehendere Besprechung. (Pharm. Ztschr. f. Rufal. 22. 345 u. fgde.)

**E. Salkowski**, Über den *Nachweis des Paralbumins*. Vf. empfiehlt, bei Anstellung der Kochprobe die Flüssigkeit mit Rosolsäure zu färben und aus einer Bürette  $\frac{1}{10}$  Normalschwefelsäure zuzusetzen, bis die Flüssigkeit eben entfärbt ist. Die Entfärbung dient als Maßstab für hinreichenden Säurezusatz. Giebt dann die Probe nach dem Kochen ein trübes Filtrat, so deutet dieses auf Paralbumin. (Ztschr. f. physiol. Chem. 7. 118; Med. Centralbl. 21. 460.)

**J. H. Gladstone und A. Tribe**, Über eine *vermeintliche Probe auf Alkohol*. Nach DAVY soll man Spuren von Alkohol an der blauen Färbung erkennen, welche durch Einwirkung einer warmen Lösung von Molybdänsäure in Vitriolöl entsteht. Die Verff. haben gefunden, daß verschiedene andere reduzierende Substanzen, z. B. Zucker, dieselbe Reaktion geben. (Chem. N. 47. 277. 15. [7.] Juni. London, Chem. Soc.)

**R. Emmerich**, Über die *Bestimmung des Fettgehaltes der Milch*. Der Vf. hat in 16 verschiedenen Milchproben den Fettgehalt nach drei Methoden bestimmt: 1. gewichtsanalytisch durch Eindampfen der Milch auf Quarzsand, Ausziehen des Rückstandes mit Äther, Verdunsten des Auszuges, Wägen des Fettes nach dem Trocknen bei 100°; 2. gewichtsanalytisch nach HOPPE-SEYLER (Alkalisieren der Milch und Ausschütteln der Milch mit Äther); 3. aräometrisch nach SOXHLET. — Zur größeren Sicherheit wurde die gewöhnliche gewichtsanalytische Bestimmung in jeder Probe viermal ausgeführt, die HOPPE-SEYLER'sche und die SOXHLET'sche je zweimal. In acht Proben war die Milch zur Bestimmung abgemessen, in den acht anderen dagegen abgewogen; bei dem letzteren Verfahren waren die Resultate noch etwas genauer, wie beim ersteren. Das Gesamtergebnis ist ein für die SOXHLET'sche Methode, auf deren Prüfung es in erster Linie abgesehen war, außerordentlich günstiges. Differenzen zwischen den beiden Bestimmungen an derselben Milch waren nach der SOXHLET'schen Methode bei Berechnung bis auf die zweite Dezimale der Prozente überhaupt nicht vorhanden. Dabei ist zu bemerken, daß Vf. die Proben vor der Untersuchung hinsichtlich ihres Ursprunges und ihrer Zusammengehörigkeit nicht kannte. — Bei den gewichtsanalytischen Methoden sind so günstige Resultate überhaupt nicht erreichbar. Was die Übereinstimmung der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Werte betrifft, so betrug die Abweichung der SOXHLET'schen Zahl für den Fettgehalt von der gewöhnlichen gewichtsanalytischen im Mittel 0,009 p. c., im Maximum 0,04 p. c., von der HOPPE-SEYLER'schen im Mittel 0,018 p. c., im Maximum 0,045 p. c. — Zur Prüfung der optischen Methode von FESER wurde in vierzehn Milchproben die Bestimmung nach SOXHLET und nach FESER ausgeführt. Letztere Methode ergab ein fehlerhaftes Minus oder Plus von 0,04—0,65 p. c., im Mittel ein fehlerhaftes Plus von 0,25 p. c. (Ztschr. f. Biologie 28. 1; Med. C. Bl. 21. 373—374.)

### Kleine Mitteilungen.

**Über die hygienische Beurteilung der Beschaffenheit von Nutz- und Trinkwasser**, von G. WOLFFHÜGEL. (Forts. aus vor. Nr.). Das Wasser soll mitunter zum Träger der Ursache von Verdauungsstörungen, Durchfällen etc. werden. Man hat jedoch mit Ausnahme der bisweilen als zufällige Beimengungen aus Leitungsröhren und Abfällen der Industrie beobachteten mineralischen Gifte und der Eier oder Jugendzustände von Entozoen, sowie der unter die salzigen Abführmittel zu rechnenden Körner so wenig ätiologische Momente gefunden, daß man höchstens den einen oder den anderen Bestandteil vermutungsweise für die Entstehung von Krankheiten verantwortlich machen kann.

Man ist darauf angewiesen, eine Gewähr für die Zuträglichkeit in der Reinheit des Wassers zu suchen, indem man nach Möglichkeit verunreinigende Beimengungen, insbesondere die Auswurfstoffe und sonstigen Abfälle des Haushaltes ausschließt, mit welchen die Erreger der Infektionskrankheiten in das Wasser gelangen sollen.

Die Wasserversorgung muß den Begriff „Reinheit“ weiter fassen als die Chemie.

Die Wanderungen und Wandlungen des Wassers bei seinem fortwährenden Kreislaufe in der

Natur sind in hygieinischer Beziehung von großer Bedeutung, indem das Wasser bald Stoffe aufnimmt, bald wieder Reinigungsprozesse erfährt. Die Zusammensetzung des Wassers von verschiedener Herkunft und Bezugsart zeigt infolge der Bedingungen, unter welchen dasselbe bald mit dem Boden, bald mit der Luft den Austausch von Bestandteilen vollzieht, erhebliche Unterschiede und läßt die Beschaffenheit selbst ein und desselben Wassers mehr oder weniger wesentliche zeitliche Änderungen erkennen.

Die atmosphärischen Niederschläge wirken im allgemeinen infolge ihres geringen Salzgehaltes verdünnend auf das Fluß- und Grundwasser ein. Je nach der Reinheit der Erdoberfläche und den Bodenschichten, durch die es sickert, je nach der physikalischen Beschaffenheit derselben und der Länge des Weges, den es zurücklegen muß, wird der Effekt des Regens betreffs der Zusammensetzung des Wassers ein anderer sein. Eine Zunahme an gelösten Salzen infolge von atmosphärischen Niederschlägen bedeutet soviel, als daß die Läuterung der Speisungszufüsse in nicht ausreichendem Maße sich vollzogen hat. Dagegen empfiehlt sich eine Bezugsquelle, wenn die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen überhaupt nur innerhalb enger Grenzen schwanken.

Der Boden verleiht aber auch, abgesehen von dem Grade seiner Reinheit, je nach seiner Natur, dem Wasser ein anderes Gepräge, so daß selbst die Wasser von größter Reinheit aber aus verschiedenen Bodenarten ungleich zusammengesetzt sind.

Auf's deutlichste zeigen dies die von REICHARDT mitgeteilten Analysen von Quellwässern aus verschiedenen Gebirgsformationen.

Es ist eine häufige Erscheinung, daß das Brunnenwasser mehr verunreinigt ist und eine größere Veränderlichkeit in seinen chemischen Bestandteilen zeigt, als das Quellwasser. Dies kommt daher, daß man die Brunnen aus Bequemlichkeitsrücksichten in der Nähe der bewohnten Grundstücke herstellt und dieselben nicht genügend vor verunreinigenden Zuflüssen zu schützen sucht. Bei der chemischen Analyse kommt die Verunreinigung des Wassers dadurch zum Ausdruck, daß entweder eine Vermehrung der gewöhnlich vorhandenen Bestandteile nachgewiesen wird, oder daß Stoffe darin gefunden werden, welche einem reinen Wasser fremd sind. Es ist daher bei der hygieinischen Beurteilung des Wassers wichtig, zu wissen, resp. zu ermitteln, wie das Wasser, wenn es nicht verunreinigt worden wäre, beschaffen sein könnte.

Diese normale Zusammensetzung läßt sich nur so feststellen, daß man ein Wasser von der gleichen Bezugsquelle und Bodenart untersucht, welches nachweislich von Verunreinigungen mit Abfällen und Schmutzwässern des Haushaltes verschont geblieben ist. Dabei ist allerdings wohl zu beachten, daß nicht immer die geognostischen Bedingungen für die Beschaffenheit des Wassers innerhalb der gegebenen Formationsart so gleichmäßig sind, daß die Zusammensetzung der Wasser selbst in einem eng begrenzten Terrainabschnitte nicht auch ohne Beeinflussung durch verunreinigende Beimengungen mitunter ein wechselndes Bild darbieten könnte, was selbstverständlich die Entscheidung sehr erschwert.

Wenn sich ein normales Wasser des Ortes oder aus der nächsten Umgebung desselben zum Vergleiche mit dem untersuchten nicht beschaffen läßt, so kann man für die Beurteilung des analytischen Ergebnisses die Analyse eines reinen Wassers aus einer Gegend von ähnlicher Bodenbeschaffenheit als Maßstab benutzen.

Die REICHARDT'schen Angaben sind von manchen Analytikern in dieser Weise angewendet worden; es ist jedoch dabei zu bedenken, daß diese Zahlen Mittelwerte aus Untersuchungen von reinem Gebirgsquellwasser sind, und daher nicht als Grenzzahlen für gewöhnliche Verhältnisse gelten können, für solche hohe Ansprüche an die Reinheit liegt ein dringendes Bedürfnis nicht vor.

Vorerst fehlt es noch in Deutschland an einer für diesen Zweck praktisch verwertbaren Analysenzusammenstellung reiner Wässer, deren Zahlen nach einheitlichen Methoden erhalten worden sind. Es ist das dringende Bedürfnis vorhanden, daß man auf dem von REICHARDT betretenen Wege fortarbeitet und nach dem Beispiele der englischen Kommission zur Verbütung der Flußverunreinigung nicht nur die Zusammensetzung der Grundwässer, sondern auch anderer Bezugsquellen der Wasserversorgung in möglichst zahlreichen Gegenden Deutschlands ermitteln.

Bei den Abweichungen, welche schon die reinen Wässer in ihrer Zusammensetzung zeigen, ist es nicht zulässig, Grenzzahlen für den normalen Gehalt an gelösten Substanzen aufzustellen. Derartige Vergleichswerte können vielmehr nur unter Berücksichtigung der örtlichen und zeitlichen Unterschiede im chemischen Bestande aufgestellt werden. Es läßt sich an der REICHARDT'schen Zusammenstellung leicht zeigen, wie allgemeine Grenzwerte uns irre leiten können.

Man hat an vielen Orten angefangen, bei Aufstellung des Programmes für neue Versorgungen und bei Beurteilung der bisherigen Bezugsquellen, den lokalen Verhältnissen Rechnung zu tragen. Diese praktischen Rücksichten finden eine Berechtigung in der Thatsache, daß ein solches Zugeständnis, solange es sich innerhalb bescheidener Grenzen hält, nicht zu Gefahren für die Gesundheit führt.

In der Hygiene hat sich die Überzeugung von der Unbrauchbarkeit der Grenzwerte schon vor zehn Jahren Bahn gebrochen. Trotzdem sind dieselben noch nicht als ein überwundener Standpunkt der Analytiker zu betrachten, von welchen viele die alten allgemeinen Vergleichs-



werte nicht eher entbehren zu dürfen glauben, bis neue zum wenigsten in der gedachten Charakteristik der normalen Wasser verschiedener Gegenden dargeboten sind.

Dieses Verlangen nach Vergleichszahlen ist heute zwar noch ebensowenig von der Hand zu weisen, wie vor sieben Jahren in Düsseldorf; indessen müssen wir doch die Auffassung, daß man sich von den alten Grenzwerten nicht früher lossagen könne, entschieden verneinen. Jeder einzelne Analytiker ist im stande, auf Grund seiner hydrologischen Lokalkenntnisse sich selbst die Vergleichswerte für die verschiedenen Ortschaften seines Wirkungskreises auszubilden, wie dies an manchen Untersuchungsstellen bereits geschehen ist. Gerade diese Selbsthilfe ist anzuraten, da aus ihr die Materialien für eine Sammlung der analytischen Werte von guten Wässern aus den verschiedensten Gegenden hervorgehen können, welche bisher weder der einzelne noch der Verein zu beschaffen im stande war.

Damit aber diese Kennzeichnung der normalen Wasser zum Gemeingut werden kann, ist es nötig, daß die Wasseruntersuchung behufs Ermittlung von Normalzahlen nach gemeinsamen Gesichtspunkten erfolge, oder daß bei Mitteilung der Ergebnisse eine Bemerkung über das angewandte Verfahren beigelegt wird.

Bereits in Düsseldorf hat unser Verein das Bedürfnis ausgesprochen, daß man sich im Interesse der Vergleichbarkeit der Untersuchungsergebnisse über die Wahl der Methoden einigte. Unter englischen Chemikern ist eine solche Verständigung zu stande gekommen, und es wäre zu wünschen, daß auch die deutschen Analytiker nach dieser Richtung hin Schritte thun.

Man darf übrigens nicht glauben, daß durch Bekanntmachung solcher Vergleichswerte die Schwierigkeiten, welche die hygienische Beurteilung des Wassers selbst dem Fachmanne bereitet, beseitigt werden. Die Normalzahlen dürfen uns nicht dazu verleiten, die Prüfung und Beurteilung des Wassers nach der Schablone und ohne Verständnis für die Bedeutung der einzelnen Bestandteile zu behandeln.

Man wird zunächst bei der Wasseruntersuchung unter den nämlichen Bedingungen, wie bei Ermittlung der Vergleichszahlen arbeiten müssen, man darf ferner bei der Veränderlichkeit der Zusammensetzung der Wasser nicht Analysen aus verschiedenen Jahreszeiten einander gegenüberstellen und ebensowenig die Ergebnisse, die ein gutes Quellwasser lieferte, mit denen von Wasser anderer Bezugsart vergleichen.

Wenden wir uns zu den Bestandteilen, nach denen die chemische Analyse forscht.

Im allgemeinen sind, wenn man von der Wahrnehmbarkeit kleinster Mengen von Schwefelwasserstoff durch Geruch und Geschmack absieht, die Untersuchungsmittel der Wasseranalyse empfindlicher, als der menschliche Organismus, indem dieselben die einzelnen Bestandteile noch in einer Verdünnung nachweisen, auf die der Körper zumeist weder mit einer Störung des Wohlbefindens noch mit einem Eindrucke auf die Sinnesorgane reagiert. Der Analytiker hilft sich übrigens bei Aufsuchung eines nur in minimaler Menge vorhandenen Bestandteiles dadurch, daß er ein größeres Wasserquantum eindampft und dann die Reaktion hervorruft. Bei der Empfindlichkeit dieser Reagenzien können noch die Bestandteile des Wassers in äußersten Spuren nachgewiesen werden.

Vergegenwärtigt man sich nun, daß es selbst für das stärkste Gift eine kleinste Dosis, resp. einen Grad der Verdünnung giebt, bei welchem seine Wirksamkeit aufhört, so erhellt, daß bei der Beurteilung der Schädlichkeit eines Wasserbestandteiles unbedingt die quantitative Auffassung der Verhältnisse angezeigt ist.

Enthält ein Wasser, wenn auch nur qualitativ nachweisbar, einen notorischen Giftstoff, z. B. Blei, so wird man dasselbe ausschließen, ohne Rücksicht darauf, ob die wirksame Dosis in dem kleinen Wasserquantum, das man trinkt, erreicht wird oder nicht. Die Ausschließung ist nicht allein ein Gebot der Vorsicht, sondern sie hat auch gegenüber jeder Verunreinigung, welche als vermeidlich aufzufassen ist, unter allen Umständen einzutreten, so ist auch z. B. die Versorgung mit einem Wasser, das aus Leitungsröhren etc. Kupfer aufgenommen hat, zu widerraten, obwohl man über die Schädlichkeit dieser metallischen Beimengungen noch nicht einig ist.

Die chemische Analyse vermag nur die mineralischen Gifte mit Sicherheit zu ermitteln, dagegen ist sie nicht im stande, den Giftstoff der putriden Intoxikation oder anderer, den Fäulnisgiften ähnliche Körper durch bestimmte Reaktionen nachzuweisen. Gewöhnlich richtet sie sich auf die Bestimmung von Chlor, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia, organische Stoffe, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, salpetrige Säure, Salpetersäure und Kohlensäure.

Vom Hygieniker wird das Wasser auf diese Bestandteile nur deshalb geprüft, weil sie eine symptomatische Bedeutung erlangt haben. Diese Körper, ja selbst die Fäulnisprodukte der organischen Stoffe, erlangen erst bei starker Verunreinigung des Wassers zumeist jene Konzentration, bei welcher sie dem Organismus schädlich werden können. Die Mehrzahl der im Wasser vorhandenen organischen Stoffe ist in unseren Nahrungsmitteln in größerer Menge als im Wasser vorhanden.

Grenzwerte für die zuträgliche Menge dieser Stoffe existieren nicht, für den Kalk und Magnesiumgehalt nimmt man an, daß er achtzehn deutsche Härtegrade nicht überschreite und vorwiegend weder aus Magnesiumsalzen noch Gips bestehen soll.

Im hauswirtschaftlichen und gewerblichen Interesse ist diese Grenze für die Härte wohl wünschenswert, für eine Beurteilung der Schädlichkeit des im Wasser enthaltenen Gipses bietet weder die Toxikologie noch Pharmakologie geeignete Anhaltspunkte. Jedoch kann auch diese Grenze für den Kalk- und Magnesiumgehalt die Gesundheitspflege acceptieren, weil eine größere Härte häufiger durch Verunreinigung des Wassers, resp. Bodens bewirkt wird. Eine symptomatische Bedeutung erkennt man den erwähnten Substanzen nur auf grund von Hypothesen an, ähnlich wie man die Zimmerluft nach ihrem Kohlensäuregehalte beurteilt.

Als Merkmale der Verunreinigung mit animalischen und vegetabilischen Abfallstoffen gelten: der Rückstand, die organischen Stoffe, Chlor, Schwefelsäure, Kalk und Magnesia. Die organischen Stoffe kann man als Nährboden für pathogene Mikroorganismen und als diejenigen Substanzen ansehen, aus denen sich durch Zersetzungs Vorgänge unter Mitwirkung von indifferenten Rhizophyten toxisch wirkende Körper bilden können. Als Merkmale der Fäulnis betrachtet man die Anwesenheit von Ammoniak, salpetriger Säure und Schwefelwasserstoff, die Vermehrung des Salpetersäure- und Kohlensäuregehaltes und die Abnahme des Sauerstoffes.

Man nimmt endlich an, daß mit dem fauligen Zerfall der in einem Boden reichlich vorhandenen fäulnisfähigen Stoffe eine zeitliche Bedingung des Auftretens von Infektionskrankheiten — namentlich Cholera und Typhus — erfüllt werde. Dieser Theorie zufolge werden Ammoniak und salpetrige Säure im Grundwasser, sowie ein größerer Gehalt an organischen Stoffen für Zeichen des „siechhaften“ Zustandes des Bodens gehalten.

Es ist nichts dagegen einzuwenden, wenn man diese Symptome mit gewissen Beschränkungen bei der Zulassung eines Wassers zu Versorgungszwecken noch weiterhin als eine Vorsichtsmahnung gelten lassen will, jedoch ist denselben bei ätiologischen Fragen eine Beweiskraft nicht zuzuerkennen. In dieser Hinsicht verdient der Standpunkt FLÜGGE's geteilt zu werden, den derselbe in seiner experimentellen Arbeit über die Bedeutung der Trinkwasseruntersuchung publiziert hat.

Durch die Lehre von der parasitären Natur der Infektionskrankheiten, die immer mehr an tatsächlicher Begründung gewinnt, hat der chemische Teil der Wasseruntersuchung von der ihm zukommenden Bedeutung ein gutes Stück eingebüßt und würde dieser noch mehr in den Hintergrund getreten sein, wenn nicht die mykologische Wasseruntersuchung noch in ihren ersten Entwicklungsstadien sich befände. Die experimentelle Hygiene ist mit recht einer gedankenlosen Heranziehung der chemischen Analyse bei der Beurteilung entgegengetreten. Aber man darf sich bei der Begeisterung für die Erfolge der mykologischen Forschung allzu großen Erwartungen hinsichtlich der Leistung des Mikroskops, des Kulturversuches und des Experimentes an Tieren in der Wasseranalyse nicht hingeben und die hilferechte Hand der Chemie zurückweisen, welche in Ermangelung eines Besseren uns noch dienstbar sein kann und muß.

(Schluß folgt.)

---

**Inhalt:** Carter, O. C. S., Trennung von Kobalt, Nickel und Zink 459. — Emmerich, R., Bestimmung des Fettgehaltes der Milch 461. — Forcand, de, Umwandlung von Glykolid in Glykolsäure 457. — Frankland, E., Chemie der Akkumulatorzelle 452. — Gerber, M., Die Hypothese von PROUT 453. — Gladstone, J. H., und A. Tribe, Einwirk. des Kupferzinkpaares auf Stickoxyd 458; Wiedergewinnung von Jod aus organ. Jodrückständen 458; Probe auf Alkohol 461. — Guntz, Auflösung der Fluorwasserstoffsäure in Wasser 457. — Jamin, J., Kritischer Punkt der kondensierbaren Gase 449. — Lecoq de Boisboudran, Kallumirridiumsulfat 458; Empfindliche Reaktionen der Iridiumsälze 459. — Lenz, W., Verdünnung und Mischung von Lösungen 453. — Lohr, A., Bestimmung von Zink 459. — Lunge, G., Spez. Gew. der Lösungen von Ammoniak 458. — Mandelin, K. F., Vanadinschwefelsäure, ein neues Reagens für Alkaloide 460. — Müller, H., Akkumulator 452. — Müller-Erbach, W., Dichtigkeit und chemische Verwandtschaft der Elemente 457. — Müntz, A., Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes in den Sulfo-carbonaten 458. — Salkowski, E., Nachweis des Paralbumins 461. — Trouvé, G., Chromsäureelement 451. — Wolfbüchel, G., Die hygienische Beurteilung der Beschaffenheit von Nutz- und Trinkwasser 461.

---

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6-8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

## REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

## Wochenbericht.

### 3. Anorganische Chemie.

Ira Remsen und E. H. Keiser, Über die *Einwirkung von Luft und feuchtem Phosphor auf Kohlenoxyd*. Neuere Versuche haben zu der Annahme einer dritten Modifikation des Sauerstoffes geführt, welche vom Ozon verschieden ist und oxydierende Wirkungen hervorbringen kann, die beim Ozon nicht beobachtet werden. HOPPE-SEYLER (78. 306) und BAUMANN (81. 433) nehmen an, daß die oxydierende Wirkung des Palladiumwasserstoffes in erster Instanz auf einer Spaltung des gewöhnlichen Sauerstoffmoleküls durch den naszierenden Wasserstoff beruht, wodurch für einen Moment einzelne Sauerstoffatome frei werden, welche dann mit sehr oxydierenden Wirkungen begabt sind. TRAUBE (Ber. Chem. Ges. 15. 659. 2421. 2434. 2854) dagegen spricht die Ansicht aus, daß diese Wirkung auf die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zurückzuführen ist. Diese Erklärung erscheint hinfällig, nachdem BAUMANN gezeigt hat, daß Palladiumwasserstoff bei Gegenwart von Sauerstoff das Kohlenoxyd zu Kohlensäure oxydiert und andererseits REMSEN (82. 609) den Beweis geliefert hat, daß Wasserstoffsuperoxyd diese Wirkung nicht besitzt. TRAUBE giebt dies nachträglich zu, zeigt aber zugleich, daß Wasserstoffsuperoxyd, während es für sich auf Kohlenoxyd nicht oxydierend wirkt, diese Fähigkeit bei Gegenwart von Palladium annimmt. Die Vff. haben diesen Versuch von TRAUBE wiederholt und denselben bestätigt gefunden. Hiernach erscheint TRAUBE's Erklärung über die oxydierende Wirkung des Palladiumwasserstoffes wahrscheinlicher, als die von HOPPE-SEYLER.

Es existiert aber eine Beobachtung, welche der Ansicht von HOPPE-SEYLER als Stütze dient. Die Vff. erinnern zuerst an den Versuch von LEEDS (79. 804) und dann an einen anderen von BAUMANN (81. 433), wonach Kohlenoxyd bei Gegenwart von Luft und feuchtem Phosphor zu Kohlensäure oxydiert wird. Die einfachste Erklärung hierfür ist die, daß der Phosphor das Sauerstoffmolekül spaltet, sich mit den freien O-Atomen verbindet und andere Atome momentan frei macht. Letztere verbinden sich dann mit Sauerstoff zu Ozon und mit Kohlenoxyd zu Kohlensäure. Diese Ansicht stimmt mit der zuerst von HOPPE-SEYLER über die oxydierende Wirkung des Palladiumwasserstoffes ausgesprochenen überein. Wenn hiernach die Versuche von LEEDS und von BAUMANN korrekt sind, so wäre eine große Wahrscheinlichkeit, allein noch keine Gewißheit für die Existenz einer zweiten aktiven Form des Sauerstoffes vorhanden. Die Vff. sagen: „noch keine Gewißheit“, denn da unter diesen Umständen Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, so kann man annehmen, daß das Resultat der gemeinschaftlichen Einwirkung des letzteren und des Phosphors zuzuschreiben ist.

Die Wichtigkeit dieses Gegenstandes hat die Vff. veranlaßt, die Versuche von LEEDS und von BAUMANN zu wiederholen und dabei sind sie zu ganz entgegengesetzten Resultaten gelangt.

Sie beschreiben ihre Versuche sehr eingehend, um zu zeigen, daß alle Fehlerquellen gehörig beachtet und vermieden wurden. Durch eine Reihe vorläufiger Versuche hatte sich gezeigt, daß, wenn man kohlensäurefreie Luft über feuchten Phosphor und dann in Barytwasser leitet, in letzterem sich stets ein Niederschlag bildete. Diesen hielten sie

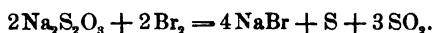
anfangs für phosphorsauren Baryt oder ein anderes phosphorhaltiges Salz desselben, doch zeigte es sich, daß es nur kohlenaurer Baryt war. Bei der genaueren Untersuchung stellte sich heraus, daß die Kohlensäure nur durch die Einwirkung des Ozons auf die bei dem Apparate vorhandenen Korkstöpsel entstanden sein konnte. Sie konstruierten sich dann einen Apparat, bei welchem die Berührung des Gases mit Kork und Kautschuk absolut vermieden war. Derselbe war folgendermaßen eingerichtet. Eine Flasche von 3—4 l Inhalt wurde mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen. Durch die eine Durchbohrung ging eine Glasröhre bis zum Boden, durch die andere eine solche von halber Länge. Beide waren außerhalb der Flasche rechtwinklig umgebogen; die kürzere war mit dem Apparate verbunden, durch welche die von Kohlensäure befreite Luft eintrat, und die längere hatte außerhalb der Flasche eine zweite rechtwinklige Biegung und war dann mit einem U-Rohre von 8" Länge durch einen durchbohrten Kork verbunden. Die U-Röhre füllte man mit ausgeglühtem Asbest und goß dann soviel Quecksilber hinein, daß dasselbe beim Umkehren des Apparates den Kork völlig bedeckte. Das andere Ende der U-Röhre war mit der Barytwasserflasche, und diese schließlich mit einem Kalibrohr verbunden, um die Kohlensäure der Atmosphäre abzuhalten. In die Vierliterflasche brachte man zwei oder drei Stücke Phosphor, jedes von 3—4" Länge und außerdem soviel Wasser, daß dasselbe beim Umkehren der Flasche den Hals derselben füllte. In dieser umgekehrten Lage wurde der Apparat in Thätigkeit gesetzt. Die Gase kommen also nur mit Phosphor, Wasser und Quecksilber und durchaus nicht mit Kork in Berührung. Bevor man die erste U-Röhre mit der Barytwasserflasche verband, wurde so lange kohlenäurefreie Luft hindurch geleitet, bis die Luft vollständig aus dem Apparate verdrängt war; dann stellte man die Verbindung her und setzte das Durchleiten der kohlenäurefreien Luft fort. In diesem Falle zeigte sich kein Niederschlag in dem Barytwasser. Der Versuch wurde 12 Stunden lang mit demselben Resultate fortgesetzt. Hierauf füllte man die den Phosphor enthaltende Flasche etwa zu  $\frac{1}{3}$  mit Kohlenoxyd, welches von aller Kohlensäure vollständig befreit war, und zu  $\frac{2}{3}$  mit ebenfalls kohlenäurefreier Luft und ließ das Gemenge einige Stunden lang mit dem Phosphor in Berührung. Dann leitete man das Gas wiederum in das Barytwasser und konnte auch in diesem Falle die Bildung eines Niederschlages nicht beobachten. Der Versuch wurde sehr oft mit demselben Resultate wiederholt. In einigen Fällen leitete man auch gleich ein Gemenge von kohlenäurefreier Luft und Kohlenoxyd hindurch und immer mit demselben Resultate. Die Vff. nehmen deshalb keinen Anstand, zu sagen, daß, im Widerspruche mit den Versuchen von LEEDS und BAUMANN durch die Einwirkung von Luft und feuchtem Phosphor auf Kohlenoxyd keine Kohlensäure gebildet wird. Hieraus aber folgt, daß dieses Resultat nicht zu gunsten der Existenz einer vom Ozon verschiedenen dritten Modifikation des Sauerstoffes spricht.

LEEDS' Irrtum ist leicht zu erklären. Zuerst wandte er keine Vorsichtsmaßregel an, um die Korke vor der Einwirkung des Ozons zu schützen und dann leitete er seine Gase durch ein Filter von feuchter Baumwolle, um die „Oxyde des Phosphors“ zurückzuhalten. Hiernach war es sehr wahrscheinlich, daß die Kohlensäure durch die Einwirkung des Ozons auf die Baumwolle oder auf die öligen Substanzen, welche dieser anhaften, herührte. Um die Richtigkeit dieser Erklärung zu prüfen, brachten die Vff. einen kleinen Baumwollenbausch in eine der Röhren ihres Apparates und erhielten sogleich einen Niederschlag im Barytwasser. Auch dieses Experiment wurde öfters wiederholt.

Das abweichende Resultat von BAUMANN's Versuchen ist weniger leicht zu erklären. (Amer. Chem. Journ. 4. 454—58.)

**W. Grüning,** Über die Darstellung einer reinen Bromwasserstoffsäure in kleinem Maßstabe. Von den zahlreichen Methoden zur Darstellung der Bromwasserstoffsäure erwähnt Vf. nur diejenigen, welche wegen ihrer leichten Ausführbarkeit am meisten Berücksichtigung finden können.

Bei seinen Versuchen, das Präparat nach der von MÈNE in Vorschlag gebrachten Weise durch Zersetzung des Natriumthiosulfats mittels Brom darzustellen, hat er nur sehr unbefriedigende Resultate erzielt. Denn abgesehen davon, daß reines Brom im Handel schwer anzutreffen ist, hat die Methode noch andere wesentliche Übelstände. Die Vorschrift läßt einen Überschuß von Natriumthiosulfat nehmen, was insofern berechtigt erscheint, als ohne denselben die Reaktion schwierig von staten geht und beim Erwärmen der Mischung nicht unbedeutende Mengen Brom in das zur Aufnahme der Säure bestimmte Wasser treten. Es wirkt jedoch die entstandene Bromwasserstoffsäure auf den Überschuß des Natriumthiosulfats unter Bildung von Schwefeldioxyd, Schwefel und Natriumbromid ein, oder die Reaktion verläuft direkt nach folgender Gleichung:



Da außerdem die Reaction am Anfange mit Wärmeentwicklung verbunden ist, so treten geringe Mengen Brom über, welche mit dem später hinzukommenden Schwefeldioxyd bekanntlich  $\text{BrH}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bilden. Durch fraktionierte Destillation läßt sich sowohl die anfangs übergehende schweflige Säure als die im Rückstande bleibende Schwefelsäure entfernen, doch macht die geringe Ausbeute die Darstellung in dieser Weise unvorteilhaft.

Noch weniger empfiehlt es sich, die Darstellung der Säure nach der von FOTHERGILL empfohlenen Weise aus Bromkalium und Weinsäure vorzunehmen, da letztere das Bromkalium nur sehr unvollkommen zersetzt. Der bei vorsichtigem Zusatz von Kalilauge zu einer derartig dargestellten Säure in reichlicher Menge entstehende Niederschlag von Kaliumditartrat giebt ein vollkommen hinreichendes Zeugnis für die Mangelhaftigkeit einer derartigen Darstellungsmethode.

Mehr Beachtung verdient die von HAGER in Vorschlag gebrachte Methode zur Zersetzung des Bromkaliums durch Schwefelsäure und Ausfällen des entstandenen Kaliumsulfats durch Alkohol. Eine nach dieser Vorschrift mit Sorgfalt dargestellte Säure enthält folgende Bestandteile: 8,08 p. c. Bromwasserstoff, 0,31 p. c. freie Schwefelsäure, 1,45 p. c. Bromkalium, 1,91 p. c. Kaliumsulfat.

Sehr gut gelingt die Darstellung einer reinen Bromwasserstoffsäure durch Zersetzung des Bromkaliums mittels Phosphorsäure in der Hitze und Einleiten des freiwerdenden Gases in Wasser. Vf. ist durch einige Versuche in den Stand gesetzt worden, folgende Darstellungsmethode dafür zu geben. 100 g gröblich zerriebenes Bromkalium und 280 g Phosphorsäure von 1,304 spez. Gew. werden in einen etwa  $\frac{1}{2}$  l fassenden Glaskolben gethan und derselbe mit einem Gasleitungsrohre versehen. Man erhitzt über der Gas- oder Weingeistflamme mit zwischengelegtem Drahtnetz. Das Salz löst sich in der Flüssigkeit und scheidet sich beim Eindampfen wieder aus. Als bald beginnt die Flüssigkeit zu stossen, jedoch nicht in dem Maße, daß die Flasche dadurch Gefahr läuft, gesprengt zu werden, auch vermindert man es, indem man die Flamme von der Seite einwirken läßt. Nach kurzer Zeit siedet die Flüssigkeit wieder ruhig, indem sich das Ganze allmählich zu Kaliummetaphosphat verflüssigt. Der übergehende Teil ist anfangs reines Wasser, das man entweichen läßt, dann geht eine wässrige Säure, schliesslich reines Bromwasserstoffgas über, welches man in destilliertes Wasser leitet. Da das Bromkalium selten ganz frei von Chlor ist, so empfiehlt es sich, das zuerst erhaltene saure Destillat gesondert aufzubewahren und auf Salzsäuregehalt zu prüfen, welche vor der Bromwasserstoffsäure übergeht.

Da das Bromwasserstoffgas vom Wasser aufgenommen wird, so sind Vorsichtsmaßregeln zu treffen, um einem Zurücktreten der Flüssigkeit in den Entwicklungsapparat vorzubeugen. Vf. bediente sich dabei einfach eines Trichters, dessen Spitze mit dem Gasleitungsrohre verbunden ist und mit seiner breiten Mündung in den obersten Teil der zur Aufnahme des Gases bestimmten Flüssigkeit taucht, wird letztere hinaufgesogen, so fällt dadurch ihr Niveau in dem sie enthaltenden Gefäße bis unter die Trichtermündung, wodurch die Luft Zutritt in die Entwicklungsflasche gewinnt.

Man erhält auf solche Weise eine reine Bromwasserstoffsäure von beliebiger Konzentration, welche man maßanalytisch oder durch das spez. Gew. bestimmt. Bei 10 prozentiger Säure beträgt die Ausbeute etwa 540 ccm = 80 p. c. der berechneten Menge. (Pharm. Ztschr. f. Rußl. 22. 313—16).

**R. Engel,** Über die Analogie zwischen den allotropischen Zuständen des Phosphors und Arsens. In einer früheren Note hat der Vf. gezeigt, daß das Arsen jedesmal, wenn man es aus seinen Verbindungen bei einer Temperatur unterhalb  $300^\circ$  abscheidet, in einem Zustande erhalten wird, welcher sich von dem des gewöhnlichen krystallisierten Arsens unterscheidet; der Vf. nennt es *amorphes Arsen*. Es differiert nicht nur durch sein spezifisches Gewicht, sondern auch durch seinen Sublimationspunkt. Dieses Verhalten bekundet eine nahe Analogie zwischen den beiden Zuständen des Phosphors und des Arsens. In den Lehrbüchern der Chemie liest man, daß das Arsen bei  $180^\circ$  sublimiere. Diese Angabe ist ungenau. Das krystallisierte Arsen, wenn es mehrere Tage lang in einem unwirksamen Gase auf etwa  $360^\circ$  erhitzt und dann acht Stunden lang im Vakuum auf dieser Temperatur erhalten wird, sublimiert nicht. Das krystallisierte Arsen ist deshalb unter  $360^\circ$  nicht flüchtig. Das amorphe Arsen sublimiert nicht bei  $180^\circ$ . Die Sublimation beginnt im Vakuum bei  $260^\circ$  und in einem unwirksamen Gase bei  $280$ — $310^\circ$ . Die Sublimation des amorphen Systems geschieht sehr rasch, aber sie hört nach Ablauf von wenigen Stunden auf. Der Rückstand ist dann nicht sublimierbar, selbst nicht bei  $360^\circ$ . Sein spez. Gewicht ist 5,7 geworden; mit einem Worte, das amorphe Arsen hat sich umgewandelt. Diese Differenz zwischen der Temperatur, bei welcher die beiden Zustände des Arsens sublimieren, ist sehr scharf und kann leicht durch einen Vorlesungsversuch gezeigt werden.

Diese Versuche zeigen überdies, daß das amorphe Arsen sich schon unter  $360^{\circ}$ , nämlich bei  $310^{\circ}$  umwandelt, vorausgesetzt, daß die Einwirkung der Wärme lange genug dauert. Endlich zeigen sie, daß das amorphe Arsen sich dem weißen Phosphor nähert, während das krystallisierte Arsen dem roten Phosphor nahesteht.

Der rote Phosphor krystallisiert in der That und seine Krystalle sind isomorph mit denen des Arsens. Sein spez. Gewicht ist höher, als das des weißen, gerade wie das krystallisierte Arsen auch ein größeres spezifisches Gewicht besitzt, als das amorphe. Der weiße Phosphor sublimiert wie das amorphe Arsen bei einer Temperatur, die niedriger ist, als seine Umwandlungstemperatur. Der rote Phosphor sublimiert wie das krystallisierte Arsen bei dieser Temperatur nicht. Endlich giebt der Dampf des roten Phosphors weißen Phosphor, wenn man ihn unter die Temperatur, bei welcher seine Transformation stattfindet, abkühlt, gerade wie der Dampf des krystallisierten Arsens unter  $300^{\circ}$  amorphes Arsen giebt. (C. r. 96. 1314—15. [30.\*] April.)

**Isambert**, Über das *Phosphoresquisulfid*. Diese Verbindung hat LEMOINE aus rotem Phosphor gewonnen; mit gewöhnlichem Phosphor gelang ihre Darstellung nicht und deshalb sprach er die Ansicht aus, daß sie den Phosphor in seiner allotropischen Modifikation enthalten müsse. In theoretischer Hinsicht erschien es von Interesse, das Sesquisulfid auch aus gewöhnlichem Phosphor darzustellen. Eine Schwierigkeit hierbei liegt darin, daß die direkte Verbindung des Schwefels mit dem Phosphor von einer heftigen Explosion begleitet ist, und oft sind die Verbindungen leichter entzündlich, als der Phosphor selbst. Löst man beide Elemente in Schwefelkohlenstoff und bringt diese Lösungen zusammen, so tritt keine Verbindung ein; beim Mischen entwickelt sich keine Wärme und dampft man die Lösung in einem Kohlensäurestrom ein, so bleiben schließlich der Schwefel und der Phosphor unverbunden zurück und letzterer verflüchtigt sich im Gasstrom. Ebenso wenig verbinden sich trockner Schwefel und Phosphor bei  $100^{\circ}$ ; erst bei  $130^{\circ}$  erfolgt die Verbindung und dann immer unter heftiger Explosion.

DUPRE (Ann. Chim. Phys. 73) hat vorgeschlagen, die Reaktion in Petroleum auszuführen. Sie geht dann in der That ziemlich ruhig von statten, die entwickelte Wärme teilt sich zunächst der Flüssigkeit mit, welche dadurch teilweise verdampft; allein es ist immerhin hierbei ein gewisser Einfluss der Flüssigkeit zu befürchten. In der That erhielt der Verf. auf diese Weise Verbindungen, welche durch eine geringe Menge Kohlenstoff schwarz gefärbt waren. Ferner lösen diese organischen Flüssigkeiten beim Erhitzen den Schwefel und den Phosphor mehr oder weniger auf und es ist schwer, eine Verbindung zu erhalten, welche genau einer bestimmten Formel entspricht. Der Verf. ist zu guten Resultaten gekommen, indem er die Reaktion durch Zusatz einer doppelt so großen Menge Sand mäßigte.

In eine tubulierte Retorte, welche von einem Kohlensäurestrom durchflossen war, wurden 313 g gewöhnlicher, sorgfältig getrockneter Phosphor und 24 g grob gepulverter Schwefel gebracht und das Gemenge im Wasserbade geschmolzen, wobei man vermied, daß die Wand der Retorte den Boden des Bades berührt. Nachdem das Gemenge geschmolzen und gut gemischt war, brachte man 110 g feinen Sand hinein und mischte denselben bei  $100^{\circ}$  durch Umschütteln gut mit der Flüssigkeit, so daß er von dieser vollständig durchtränkt war; hierauf wurde über freiem Feuer ziemlich stark erhitzt, wobei der Gasstrom kontinuierlich durchgeleitet wurde. Die Verbindung tritt dann bald ein und verbreitet sich langsam von dem mittleren Teile aus. Ist das Gemenge nicht innig genug, so wird die Reaktion lebhafter und eine ziemlich lange Flamme schlägt aus der Retorte. Der Sand muß, ehe er dem Phosphorschwefelgemenge zugesetzt wird, einem Strome von Kohlensäure ausgesetzt werden.

Im Anfange seiner Versuche hatte der Vf. dies verabsäumt und dabei fing die Masse öfter Feuer. Ist die Sandmenge zu groß, so geht die Verbindung schlecht von statten und ein großer Teil des Phosphors destilliert, ohne sich mit dem Schwefel zu verbinden. Die Trennung des Produktes von dem Sande kann leicht durch Destillation bewirkt werden, da das Sesquisulfid regelmäßig bei  $380^{\circ}$  siedet. Es ist ein gelber, fester, krystallinischer Körper, welcher beim Erwärmen zu einer wenig gefärbten Flüssigkeit schmilzt, bei stärkerem Erhitzen sich entfärbt, an der Luft fast unveränderlich ist, sich bei  $100^{\circ}$  entzündet und langsam abbrennt, ähnlich wie roter Phosphor, wobei Phosphorsäure und schweflige Säure entstehen.

Durch Salpetersäure und Königswasser wird die Verbindung auch beim Erwärmen ziemlich regelmäßig angegriffen und durch Chlor bei Gegenwart von Wasser in Phosphorsäure und Schwefelsäure verwandelt. Bei der Analyse erhielt man Zahlen, welche der Formel  $P_2S_3$  entsprechen. Das Produkt ist dasselbe, welches LEMOINE aus rotem Phosphor erhalten hat. Das spezifische Gewicht des Phosphoresquisulfides ist 2,00 bei  $11^{\circ}$ . In sehr reinem Zustande schmilzt es bei  $167^{\circ}$ . Der Vf. hat allerdings auch den Schmelzpunkt  $142^{\circ}$  gefunden, wie LEMOINE, jedoch nur bei einem Produkte, welches mit Schwefel-

kohlenstoff behandelt war und davon eine geringe Menge zurückgehalten hatte. Der Siedepunkt beträgt  $380^{\circ}$ .

Wegen der Schwierigkeit, mit diesem Körper bei höherer Temperatur zu arbeiten, konnte die Dampfdichte nach der Methode von DEVILLE im Dampf des siedenden Schwefels nicht bestimmt werden; der Vf. hat aber die Methode von MEYER unter denselben Bedingungen anwendbar gefunden. Das im Schwefeldampfe erhitzte Reservoir war ein Ballon von ungefähr 500 ccm; in den rechtwinklig umgebogenen Hals wurde ein gewogenes Stück Schwefel gebracht und der Ballon mit Stickstoff gefüllt. Sobald der Schwefel in vollem Sieden begriffen und die Ausdehnung des Gases also beendet war, liefs man ein Fragment von Phosphoresquisulfid hineinfallen und sammelte den ausgetretenen Stickstoff. 477 mg Substanz gaben bei einem Versuche 49 ccm Stickstoff, gesättigt mit Feuchtigkeit bei  $11,2^{\circ}$  und einem Drucke von 757 mm, was einer Dampfdichte von 7,90 entspricht. Die Formel  $P_2S_3$  verlangt 7,62. Da alle Fehlerquellen derart sind, dafs sie die Dichte des Dampfes erhöhen, so kann man jenes Resultat als mit der Theorie gut übereinstimmend erachten.

Der Vf. hat auch die *Bildungswärme des Phosphoresquisulfides* bestimmt, indem er es mit Jod bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff behandelte; nimmt man an, dafs die Bildung von  $PJ_3$  in Schwefelkohlenstoff gelöst 7,2 cal giebt, so erhält man für die Bildung von  $P_2 + S_3 = 18,4$  cal.

Da die Wärme, welche bei der Umwandlung des gewöhnlichen Phosphors in roten frei wird, etwa 20 cal beträgt, so dürfte die Verbindung des roten Phosphors mit dem Schwefel nicht direkt eintreten und der Körper würde zur Gruppe der explosiven Substanzen gehören. Bei einem Versuche wurde die Temperatur bestimmt, bei welcher sich der rote Phosphor mit dem Schwefel verbindet und  $= 180^{\circ}$  gefunden. Bei dieser Temperatur mufs die Transformationsspannung des roten Phosphors schon ziemlich beträchtlich sein, damit die Verbindung eintreten kann. (C. r. 96. 1499—1502. [21.\*] Mai.)

G. Lemoine, Über das *Phosphoresquisulfid*. Der Vf. macht in dieser Note darauf aufmerksam, dafs er die meisten Resultate der vorstehenden Untersuchung von ISAMBERT bereits im Jahre 1869 (C. r. 16. Mai) und in seiner Doktordissertation (15. Juni 1865) veröffentlicht habe. (C. r. 96. 1630—33. [4.\*] Juni.)

Isambert, Über die *Sulfide des Phosphors*. In dieser kurzen Notiz giebt der Vf. eine auf LEMOINE'S Äußerungen sich beziehende Bemerkung. (C. r. 96. 1771—72. [11.\*] Juni.)

Isambert, Über die *Subsulfide des Phosphors*. BERZELIUS und später DUPRÉ haben Verbindungen von der Formel  $PS$  und  $P_2S$  dargestellt. Diese sollen sich durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente unter  $100^{\circ}$  oder, wie DUPRÉ angiebt, in Berührung mit Petroleum bilden. Sie sind beide gelblich und verwandeln sich, wenn sie mit festem Natriumcarbonat oder Zink-, resp. Mangansulfid erhitzt werden, unter Explosion in ein festes rotes Sulfid, welches mit dem flüssigen isomer ist. Der Vf. hat diese Versuche wiederholt und die Angaben richtig gefunden, doch interpretiert er sie in einer anderen Weise.

Wenn man Schwefel mit Phosphor, selbst unter  $100^{\circ}$  schmilzt, so ist die entstandene Flüssigkeit keine Verbindung, sondern nur eine Lösung von Schwefel in Phosphor, indem der Schwefel den Erstarrungspunkt des Phosphors beträchtlich erniedrigt. Erhitzt man die Lösung in einem Kohlensäurestrom auf  $100^{\circ}$ , so giebt sie Dämpfe von Phosphor ab; bei  $130^{\circ}$  findet eine plötzliche Vereinigung beider Elemente unter Wärmeentwicklung statt, wodurch ein Teil des Phosphors verflüchtigt wird. Die Gegenwart von überschüssigem Phosphor, welcher unverbunden bleibt, bringt dieselbe Wirkung hervor, wie der Zusatz von Sand (S. 468). Als der Verf. die Destillation fortsetzte, um den Überschufs des Phosphors zu beseitigen, so wurde die Substanz rot und es traten zwei rasch aufeinanderfolgende Explosionen ein, wobei sich ein fester roter Körper bildete. Dieselbe Substanz entsteht auch ohne Explosion, wenn man gewöhnlichen Phosphor mit Phosphoresquisulfid erhitzt. Die Analyse zeigte, dafs sie nur eine sehr geringe Menge Schwefel (1 Äq. Schwefel auf 6—18 Äq. Phosphor) enthält. Sie ist keine chemische Verbindung, sondern roter Phosphor, welcher mehr oder weniger Phosphoresquisulfid zurückhält. Letzteres bewirkt also die Umwandlung des Phosphors in seine rote Modifikation. Die beiden Subsulfide  $P_2S$  und  $PS$  existieren nicht. (C. r. 96. 1628—29. [4.\*] Juni.)

A. Ditté, Darstellung von *krystallisierten Boraten auf nassem Wege*. Bekanntlich geben die alkalischen Borate, wenn man sie mit Metallsalzlösungen mischt, verschieden gefärbte Niederschläge, welche keine Spur von Krystallisation zeigen; es sind voluminöse, leichte, schwer auszuwaschende Massen von wechselnder Zusammensetzung, je nach der Dauer des Waschens. Sie werden hierbei durch Wasser zersetzt, welches ihnen Borsäure entzieht. Ein Versuch mit Calciumborat, welches auf diese Weise dargestellt war, ergab, dafs der Niederschlag, welcher anfangs der Formel  $2BO_3, CaO$  entsprach, durch Auswaschen

allmählich Borsäure verlor, bis zuletzt das neutrale Borat,  $\text{BO}_3, \text{CaO}$ , übrig blieb. Wenn man dagegen eine bei  $40^\circ$  gesättigte Borsäurelösung mit Kalkmilch versetzt und filtriert, so scheidet sich aus dem Filtrate beim Erkalten nichts ab; durch langsames Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur bilden sich aber bald durchscheinende Krystalle von der Zusammensetzung  $4\text{BO}_3, \text{CaO}, 12\text{HO}$ . Bei einer gewissen Konzentration enthält die Mutterlauge keinen Kalk mehr, wohl aber noch eine beträchtliche Menge Borsäure.

Wird die Lösung dieses Tetraborates oder auch die Flüssigkeit, aus der es sich abgeschieden hatte, nicht bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, sondern erhitzt, so trübt sie sich bei  $70^\circ$  unter Abscheidung eines weißen Niederschlages, dessen Menge bei stärkerem Erhitzen zunimmt, der sich aber beim Erkalten wieder löst. Gießt man von diesem Niederschlage, sobald er sich bei Siedehitze ausgeschieden hat, die Flüssigkeit ab und läßt davon nur eine kleine Menge zurück, so verwandelt er sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam und geht nach etwa einem Monat vollständig in eine krystallisierte Substanz von der Zusammensetzung  $2\text{BO}_3, \text{CaO}, 3\text{HO}$  über. Bei höherer Temperatur zersetzt sich also das Tetraborat allmählich unter Abgabe von freier Borsäure. Auch dieses Diborat wird, wie bereits erwähnt, durch Wasser zu neutralem Borat zersetzt; um letzteres aber krystallisiert zu erhalten, versetzt man am besten den weißen Niederschlag des Diborates bei  $10^\circ$  mit überschüssigem Kalkwasser, worauf man schon nach einigen Stunden glänzende, gut ausgebildete Krystalle von der Formel  $\text{BO}_3, \text{CaO}, 7\text{HO}$  erhält. Diese lösen sich ohne Zersetzung in Wasser und geben eine alkalisch reagierende Flüssigkeit.

Was hier von den Kalksalzen gesagt ist, gilt auch von anderen; vermischt man eine bei  $40^\circ$  gesättigte Borsäurelösung mit einer freien Metallbase oder einem metallischen Carbonat, so erhält man eine Flüssigkeit, welche ein Tetraborat enthält und dieses scheidet sich beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch ab; die Lösung des Tetraborates spaltet sich beim Erhitzen in freie Säure und Diborat, welches sich abscheidet und in Berührung mit einer geringen Menge Mutterlauge allmählich krystallinisch wird. Das Diborat endlich wird durch Wasser in freie Säure und neutrales Borat zersetzt, doch krystallisiert letzteres unter diesen Umständen nicht, kann aber durch Zusatz einer Lösung der Base, welche in ihm enthalten ist, ebenfalls krystallinisch erhalten werden. Auf diese Weise konnte der Vf. die entsprechenden Salze des Strontiums, Bariums, Magnesiums, Kadmiums, Nickels, Kobalts, Zinks, Kupfers etc. erhalten, deren Formeln:

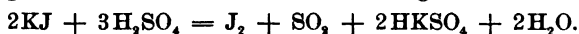


sind. Einige dieser Borate lösen sich in Ammoniak und verbinden sich damit zu gut krystallisierten Salzen. Dies sind folgende:

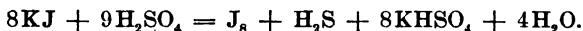


(C. r. 96. 1863—66, [4.\*] Juni.)

**H. Jackson**, Über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kaliumjodid. Bekanntlich bilden sich bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure (1,84 spez. Gewicht) auf Kaliumjodid: Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Jod, Jodwasserstoff, Kaliumsulfat und Wasser. Details über diesen Vorgang sind jedoch nicht veröffentlicht. Der Verf. zeigt, daß zwei Hauptreaktionen stattfinden. Die erste tritt ein, wenn die Schwefelsäure in großem Überschuße einwirkt und erfolgt nach der Gleichung:



Die zweite greift Platz, wenn gerade soviel Schwefelsäure vorhanden ist, als dem Jodkalium entspricht:



Bei diesen Reaktionen ist es nötig, die Schwefelsäure siedend anzuwenden. (Chem. N. 47. 277. 15. [7.] Juni. London, Chem. Soc.)

**L. Kessler**, Über das Härten von Kalkstein. Der Vf. benutzte hierzu lösliche Fluosilikate, deren Oxyde oder Carbonate in freiem Zustande unlöslich sind. Wenn man einen weichen Kalkstein mit einer Lösung von Magnesium-, Aluminium-, Zink- oder Bleifluosilikat imprägniert, so erreicht man bis zu einer gewissen Schicht eine bedeutende Härtung und es bleibt nichts lösliches in derselben zurück. In der That bildet sich, abgesehen von der Kohlensäureentwicklung, nur Flußspat, Kieselsäure, Aluminiumoxyd und die entsprechenden Carbonate von Zink, Blei oder Magnesium; also lauter in Wasser unlösliche Verbindungen. Der Stein zeigt deshalb nachträglich keine Auswitterung löslicher Salze. Er läßt sich schleifen und polieren. Als Vorsichtsmaßregel ist zu empfehlen, die Lösung anfangs in sehr verdünntem Zustande auf den Stein einwirken zu lassen, damit durch die Entwicklung der Kohlensäure nicht etwa pulverige Teile mit fortgerissen



werden. Durch Beimengung von Farbstoffen lassen sich auch verschiedenartige Färbungen erzielen. (C. r. 96. 1317—19. [30.\*] April.)

**J. Emerson Reynolds**, Über das Atomgewicht des Berylliums. Vor kurzem hat HUMPHIGE (S. 380) sich für das Atomgewicht 13,8 entschieden und den vom Vf. angegebenen Wert 9,2 verworfen. Letzterer kommt auf diesen Gegenstand nochmals zurück und bespricht alle die Umstände, welche für 9,2 sprechen. (Chem. N. 47. 251.)

**N. Viley Thomas**, Über das Manganborat. In einem Artikel über die Bestimmung der Borsäure erhielt SMITH (S. 198) einen Niederschlag, dem er die Formel  $MnB_4O_{10}$  gab. Der Vf. hat denselben nochmals untersucht und diese Formel bestätigt gefunden. (Amer. Chem. Journ. 4. 358—59.)

## Über die Krystallisation, Beobachtungen und Folgerungen,

von

Dr. G. BRÜGELMANN.

(Zweite Mitteilung.)

Index am Schlusse.

Vor beinahe einem Jahre (82. 522)\* stellte ich rücksichtlich des gemischten Krystallisierens den auf Beobachtungen und qualitative Analysen gegründeten Fundamentalsatz auf: *dieses gemischte Krystallisieren finde, selbst für die verschiedensten Verbindungen und in veränderlichen Mengen, statt nach Maßgabe gleicher Verhältnisse für den Übergang aus dem flüssigen oder gasförmigen in den festen Zustand, oder wie ich jetzt lieber noch kürzer und ganz allgemein, denn es sind dann die innerhalb amorpher fester Körper durch sogen. molekulare Umlagerung entstehenden Krystallbildungen ebenfalls einbegriffen, sagen will: nach Maßgabe gleichzeitigen Überganges aus dem amorphen in den krystallisierten Zustand\*\**. Auch wurden bereits die sich mit Notwendigkeit aus diesem Satze ableitenden spezielleren Gesichtspunkte, welche das ganze in betracht kommende Gebiet überblicken lassen, hervorgehoben.

Ehe ich nunmehr den quantitativ-analytischen Beweis für die Vollgültigkeit des Satzes und damit der sich aus demselben ergebenden, näher zu besprechenden Folgerungen ebenfalls erbringe, will ich jedoch zeigen, daß dieser Fundamentalsatz sich auch a priori als der einzig richtige Ausgangspunkt kennzeichnet, um zu einer einheitlichen Auffassung der Gesamtheit der Erscheinungen vom gemischten Krystallisieren zu gelangen, ein Umstand, welcher um so mehr ins Gewicht fällt, als naturgemäß das empirische Verfahren zur Sicherstellung eines Gesetzes in demselben Grade schwieriger wird, wie die Zahl der zu beherrschenden Einzelheiten wächst, und diese ist im vorliegenden Falle eine unabsehbare.

1. Zunächst ist es selbstverständlich, daß immer dann, wenn ein Zusammenkrystallisieren sicher beobachtet ist, eine gleichzeitige Abscheidung der Komponenten eintreten muß; ein anderes ist nicht denkbar. Ich behaupte aber weiter, daß auch in allen Fällen, in denen sich Verbindungen gleichzeitig im krystallisierten Zustande aus oder in einem Medium, sei dies eine Schmelze oder eine Lösung, womit das ganze Gebiet umfaßt ist, abscheiden, dieselben zusammenkrystallisieren müssen, oder daß mit anderen Worten niemals verschiedene Verbindungen gleichzeitig neben einander in demselben Medium in Krystallform entstehen oder wachsen können. Denn wenn verschiedene Stoffe im Zustande der durch die Schmelzung oder Lösung (sowohl bei Flüssigkeiten wie bei Gasen) bedingten innigen gegenseitigen Durchdringung gleichzeitig fest werden, so ist ein Ausweichen der

\* Diese erste kurze Mitteilung findet sich auch in den Ber. Chem. Ges. 15. 1833.

\*\* Bei dieser Fassung des Gesetzes ist natürlich von einer ab und zu angenommenen Präexistenz von Krystallmolekülen in einem später zur Krystallisation gelangenden Medium (übrigens vorerst nur eine Hypothese) abgesehen, und der amorphe Zustand dem krystallisierten gegenüber als der für die direkte Wahrnehmung formlose zu verstehen.

einzelnen Teile, welches einem gesonderten Krystallisieren vorausgehen müßte, unmöglich, und daher, wenn überhaupt Krystallisation stattfindet, die Entstehung von Mischkrystallen die unbedingte Folge.

Dafs bei Lösungen in der Nähe eines Krystalles, vermöge der Anziehungskraft desselben, eine von den sonst vorhandenen, der jeweiligen Temperatur entsprechenden Löslichkeitsverhältnissen etwas abweichende Konzentration der Flüssigkeit besteht (ein Umstand, welcher sich bei einer Bewegung derselben ganz so äußert wie die beim Mischen verschieden konzentrierter oder erwärmter Flüssigkeiten, infolge abweichender Lichtbrechung, sichtbar werdenden Strömungsgebilde) ist dabei nicht außer acht gelassen. Es hat sich aber einerseits bei der Beobachtung von Mischungen aus verschiedenfarbigen Substanzen durch die Art der Färbung gezeigt, dafs diese einen Krystall beim Wachsen umgebenden Zonen keineswegs mit einer Sonderung der verschiedenen Verbindungen, vielmehr nur mit einer Konzentration derselben im Zusammenhange stehen, während andererseits zu beachten ist, dafs auch nur dann die Anziehungskraft eines Krystalles eine Sonderung zustandbringen könnte, wenn sie mächtig genug wäre, den die Abscheidung regelnden Löslichkeitsverhältnissen geradezu entgegenzuwirken, eine Annahme, die den feststehenden bekannten Beobachtungen über die Löslichkeit indessen widersprechen würde.\* Sobald nämlich bei der Krystallisation aus einer Lösung die Abscheidung gehemmt wird — bei Lösungen in geschmolzenen Substanzen und bei Sublimationen also durch Verhinderung des weiteren Sinkens der Temperatur, bei gewöhnlichen Lösungen durch Verhinderung weiterer Verdampfung des Lösungsmittels bei übrigens gleichbleibender Temperatur — kommt das Wachsen des Krystalles sofort zum Stillstande, weil er eben in der Aufnahme der festen Masse davon abhängig ist, wie diese sich aus der Lösung abscheidet. Der der Krystallisation, wie es scheint fast immer, vorausgehende Zustand einer, wenn auch nur schwachen Übersättigung der betreffenden Lösung — anderenfalls wäre wenigstens das oft sehr schnelle Entstehen großer Krystalle oder Krystallmassen, die weiterhin viel langsamer wachsen, nicht zu verstehen — ändert an der gemachten Voraussetzung ebenfalls nichts, da dieser Übersättigungszustand der Krystallisation vorausgeht und sich gleichmäfsig durch die ganze Flüssigkeit und nicht etwa nur auf die nächste Umgebung des Krystalles erstreckt.

Dafs Schmelzgemische aber, sobald sie gleichen Erstarrungspunkt haben, bei überhaupt eintretender Krystallisation nicht anders können, als zusammenkrystallisieren\*\*, das wird wohl niemand bestreiten.

Wenn ich also auch in meiner früheren Mitteilung sagte, in spezieller Auffassung des Fundamentalsatzes sei nachzuweisen, „dafs bei der Krystallisation aus Lösungen — gleichviel, ob aus gewöhnlichen Flüssigkeiten, oder aus Schmelzen, oder aus übersättigten Flüssigkeiten — das Zusammenkrystallisieren vor sich gehe nach Maßgabe der Löslichkeit und gleichzeitigen Abscheidung, dafs zweitens, wenn die Krystallisation erfolge durch Erstarren von Schmelzgemischen, dasselbe vor sich gehe nach Maßgabe gleicher Erstarrungstemperatur, und dafs drittens endlich, wenn die Krystallisation erfolge aus dem gasförmigen Zustande, bei Sublimationen also, dasselbe vor sich gehe nach Maßgabe gleicher Kondensationstemperatur,“ so ist dieser Nachweis im Hinblick auf die eben angestellten Überlegungen doch nicht so wesentlich, was für die Erkenntnis der Allgemeingültigkeit des Fundamentalsatzes um so wertvoller, als bei manchen Arten der Krystallisation diese eine so kleine und verworrene ist, dafs die chemische Untersuchung einzelner Exemplare nicht gelingen kann.

Übrigens ist auch mit Rücksicht darauf, dafs die Krystallisation ein rein mechanischer, auf Attraktions- und Kohäsionsverhältnissen beruhender Vorgang sein muß, um so weniger einzusehen, weshalb hier die Qualität des Stoffes mitreden soll, als durch die vorliegenden Untersuchungen die Nebensächlichkeit derselben zudem experimentell erwiesen worden ist.

\* Für isomorphe Verbindungen im MITSCHERLICH'schen Sinne hat z. B. RAMMELSBURG (POGG. Ann. 91. 321) gezeigt, dafs dieselben, in Lösungen miteinander gemischt, sich auch als Mischkrystalle ausscheiden, aber in von der Löslichkeit der einzelnen Körper abhängigen Mengenverhältnissen.

\*\* Bei der Krystallisation innerhalb fester Körper, dem Übergehen derselben also aus dem amorphen in den krystallisierten Zustand — was z. B. beim Eisen bekanntlich infolge lange andauernder Erschütterungen beobachtet wurde — oder dem Übergehen derselben aus einem Systeme in ein anderes — monosymmetrischer in rhombischen Schwefel und umgekehrt, rhombisches in tetragonales Nickelsulfat — wäre, wenn es sich dabei um Mischungen handelte, ebenso ein Ausweichen der einzelnen Teile zu gesonderter Krystallisation undenkbar; man müßte sonst eine Beweglichkeit der konstituierenden Teile annehmen, wie sie wohl eine Flüssigkeit, nicht aber eine feste Masse charakterisiert.

Alle in der Litteratur vorkommenden Angaben, verschiedene Substanzen seien gleichzeitig nebeneinander krystallisiert, sind also mit den Resultaten vorliegender Untersuchungen unvereinbar; mögen die Differenzen in der Zeit der Abscheidung auch noch so klein sein, so klein insbesondere, daß sie sich der Beobachtung entziehen, eine gleichzeitige Abscheidung oder Erstarrung nebeneinander im getrennten Zustande ist den Löslichkeits-, Abscheidungs- und Erstarrungsverhältnissen zufolge unmöglich. Das Vorhandensein verschiedener Krystallformen in einer Lösung beweist demnach, auch wenn die Krystallisation sehr schnell verlaufen ist, durchaus nicht die gleichzeitige Entstehung; die Krystalle sind dann entweder, wie schon angedeutet, in sehr kleinen, sich der direkten Beobachtung entziehenden Zeiträumen nacheinander, oder was wesentlich dasselbe, alternierend entstanden, d. h. derart, daß, nachdem die verschiedenen Arten zunächst nacheinander sich bildeten, weiterhin abwechselnd die einen und anderen, niemals aber gleichzeitig alle wuchsen.

2. Ganz allgemein betrachtet, und darauf beruht sowohl die Fassung des Fundamentalsatzes, wie diejenige der eben entwickelten Schlüsse, lassen sich, wie schon hervorgehoben, alle hier in Betracht kommenden Krystallisationsvorgänge einteilen, erstens in solche der Abscheidung eines gelösten Stoffes aus einem lösenden (Lösungen), und zweitens in solche des Erstarrens der ganzen Masse (Mischungen). Die erstere Art liefert fast durchgängig zur Beobachtung geeigneter Exemplare als die andere, und zumal ist es die Abscheidung aus wässrigen oder ähnlichen Flüssigkeiten, welche sich zur experimentellen Prüfung des aufgestellten Gesetzes am besten eignet.

Außer einer der schon in der vorigen Mitteilung angeführten Kombinationen, nur deshalb hier wiederholt, weil sie ein besonders klares, quantitativ kontrollierbares Beispiel für BERTHOLLET's Verwandtschaftslehre, welche bei der Herstellung der Kombinationen zu beachten ist, (vgl. meine entsprechenden Angaben 82. 526 oben und 527—28), liefert, wurden weiter sechs neue Kombinationen, sämtlich wässrige Lösungen, untersucht. Während aber bei den früheren Beispielen durchgängig verschiedene Basen und verschiedene Säuren vorhanden waren, wurden bei den nachstehend beschriebenen (zur Vermeidung von Umsetzungen im Sinne BERTHOLLET's, wodurch sich die Beobachtungen komplizierter gestalten) nur Salze mit gleicher Basis aber den verschiedensten Säuren, oder umgekehrt, in Betracht gezogen.

Fünf dieser Kombinationen wurden in kleinerem Maßstabe, je zwei Salze in jedesmal 20 ccm kaltgesättigter Lösung enthaltend, durch freiwillige Verdunstung ausgeführt und lieferten nur je eine brauchbare, d. h. genügend große und deutliche Krystallisation; eine andere, bestehend aus den *Natriumverbindungen des Chlors, der unterschwefligen und der Citronensäure* — je 50 g Salz, in soviel Wasser wie zur Lösung erforderlich, enthaltend und ebenfalls nur durch freiwillige Verdampfung entstanden — dagegen, sowie besonders die letzte, bestehend aus den *Natriumverbindungen der unterschwefligen, Phosphor-, Salpeter-, Bor- und Essigsäure*, und zwar beziehungsweise aus 500, 250, 250, 500 und 500 ccm kaltgesättigter Lösung, lieferten von Anfang bis zu Ende brauchbare Fraktionen; diese letzte Kombination, welche beiläufig eine Versuchsdauer (Beginn im April 1882) von dreizehn Monaten beanspruchte, zumal zwölf derselben. In diesem Falle mußte, um in der angegebenen Zeit zum Ziele zu gelangen, die Krystallisation von der sechsten Fraktion an im Exsikkator über Schwefelsäure vorgenommen werden; ebenso wurde zur Beschleunigung des Versuches bei Beginn desselben die frühere Entstehung der ersten Fraktion durch entsprechendes Eindampfen eingeleitet. Die Entnahme der einzelnen Fraktionen geschah immer dann, wenn entweder eine Krystallisation von anderem Habitus sich einstellte, oder wenn bei besonders schöner Entwicklung der Krystalle weiterhin eine Störung hierin befürchtet wurde.

Auf das nachdrücklichste sei betont, daß eine jede der nachstehend angeführten Analysen nicht etwa mit mehreren, sondern ausschließlich entweder mit einem Krystall oder mit einem Teile eines Krystalles, und erst dann vorgenommen wurde, wenn die Masse zuerst zur Entfernung etwa vorhandener Flüssigkeitseinschlüsse auf Filtrierpapier in sorgfältigster Weise aufs feinste mittels eines Achatpistills zerrieben worden war. Selbstverständlich waren nur so ganz untrügliche Resultate zu erlangen. Auch den einzelnen Bestimmungen wurde die größte Aufmerksamkeit gewidmet; wenn die Zahlen trotzdem nur bis in die zweite Dezimale angeführt sind, so liegt das darin, daß sich ein fortwährendes Schwanken in der Zusammensetzung der Objekte, sei es verschiedener derselben, sei es in verschiedenen Teilen eines und desselben, wie dies auf Grund des neuen Gesetzes vorauszusehen war, zu erkennen gegeben hat. In Berücksichtigung dieses Umstandes ist aber mit Anführung der zweiten Dezimale der erforderlichen Genauigkeit schon mehr als Genüge gethan; allein da es mir einerseits auf eine möglichst vollständige Entrollung des Gesamtbildes ankam, und andererseits verschiedentlich einzelne Salze nur in einer höchst geringen, der zweiten Dezimale entsprechenden, Menge ge-

funden wurden, welche trotzdem, da gleichzeitig andere der betreffenden Salze ganz fehlen, nicht als Einschlüsse zu betrachten sind, so wurde die Notierung der Zahlen bis zur angegebenen Grenze gesteigert. Die Bestimmungen wurden mittels bekannter und bewährter Methoden vollführt; die Versuchsmengen betragen wenigstens 0,1–0,3 g für jede Bestimmung, und die angewandte Wage gab bei 200 g mit Sicherheit noch Differenzen von einem Zehntel Milligramm in der Belastung an.\*

Die in den angegebenen Quantitäten verwandten Kombinationen sind ihrer Zusammenstellung und ihren auf hundert Gewichtsteile berechneten analytischen Ergebnissen nach in folgenden vier Tabellen angeführt. Wie sich aus der Betrachtung der Zahlen nachher ergeben wird, sind dieselben ausnahmslos mit gutem Grunde auf die wasserfreien Salze bezogen worden.

Tabelle I.

| Kombination                                                        | Gefunden im Mischkrystall |             |             |
|--------------------------------------------------------------------|---------------------------|-------------|-------------|
|                                                                    |                           | Fraktion 1. | Fraktion 2. |
| $\text{CuSO}_4 + 5\text{aq}$ und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | $\text{CuSO}_4$           | 38,59       | 40,50       |
|                                                                    | $\text{K}_2\text{SO}_4$   | 46,02       | 35,03       |
|                                                                    | Chroms. Kali u.           | Spur        | Spur        |
|                                                                    | Chroms. Kupfer            |             |             |
|                                                                    | aq                        | 15,39       | 24,47.      |

Zu den Werten dieser Tabelle ist, wie vorhin schon angedeutet, zu bemerken, daß sie der Untersuchung desselben Materiales entstammen, welches in der ersten Mitteilung (82. 528) besprochen wurde. Von den erhaltenen fünf Fractionen konnten indessen nur zwei, weil nur diese genügend große Krystalle geliefert hatten, berücksichtigt werden. Eine isomorphe Mischung im hier geltenden Sinne liegt, obwohl  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  gleich-

\*Der Gang der Analyse ist in den Fällen, in denen es sich nur um zwei Verbindungen handelt, ein so einfacher und selbstverständlicher, daß eine Angabe desselben überflüssig. Bei der Kombination aus drei Salzen ist er schon etwas komplizierter, ergibt sich aber ohne weiteres aus der Betrachtung desjenigen Verfahrens, welches für die Kombination mit den fünf Salzen brauchbar ist. Diesen Weg hier kurz anzudeuten, ist bei der relativ bestehenden Schwierigkeit in der Trennung von Säuren im Vergleich zu derjenigen von Basen wohl angebracht: Die in allen Fällen zum Ziele führende Bestimmungsweise ist für die unterschwellige Säure die maßanalytische mit Zehntelnormallösung und in demselben Teile der Substanz für die Phosphorsäure nach Austreiben der kleinen überschüssig zugesetzten Jodmenge (welche, nur einen Zehntelkubikcentimeter betragend, durch ihre Färbung direkt zur Erkennung der vollendeten Reaktion genügt, wenn die zu titrierende Flüssigkeitsmenge nicht zu groß ist) die gewichts- oder maßanalytische mit Zehntelnormallösung. In einem anderen Substanzteile wird zuvor das unterschwelligsaure Natron durch kurzes Kochen mit etwas überschüssigem übermangansauren Kali vollständig in schwefelsaures Natron und schwefelsaures Kali verwandelt, der Überschuf des übermangansauren Kalis durch Erwärmen mit Alkohol zerstört, und der entstandene braune Manganniederschlag abfiltriert, sowie mit heißem Wasser ausgewaschen. Die so erhaltene klare, farblose Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, und in je einem aliquoten Teile der erhaltenen Masse die Salpetersäure durch Elementaranalyse als Stickstoff nach DUMAS, die Essigsäure ebenfalls durch Elementaranalyse (am besten und bequemsten nach F. KOPFER) und die Borsäure als Borfluorkalium bestimmt. In einem dritten Teile ursprünglicher Substanz ermittelt man das Natron, wenn keine Phosphorsäure zugegen, durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure, wenn aber Phosphorsäure zugegen, durch kieselflußsaures Anilin (zu beziehen von H. THOMMS-DORFF in Erfurt) nach R. ARENDT, W. KNOP und W. WOLF (82.401). Man berechnet nun, wieviel desselben einer jeden der gefundenen Säuren zukommt, summiert die Zahlen und erhält durch Abzug derselben von der angewandten Substanzmenge (da man mit verschiedenen Substanzmengen arbeitete, muß natürlich vorher Umrechnung aller Daten auf eine derselben stattfinden) das Krystallwasser, welches in einer besonderen vierten Substanzmenge zur Kontrolle durch Elementaranalyse noch direkt bestimmt werden kann; dann ist die der Essigsäure entsprechende, gleichzeitig sich ergebende Wassermenge vorher abzuziehen. Die Essigsäure muß wegen der Gegenwart des Krystallwassers aus der gefundenen Kohlensäure berechnet werden.

Während der besprochene Weg auf die Gegenwart aller fünf Salze berechnet ist, versteht es sich von selbst, daß beim Fehlen eines oder mehrerer derselben nicht nur eine entsprechende erhebliche Vereinfachung eintritt, sondern daß dann auch andere als ein Teil der angegebenen, nicht ganz leicht ausführbaren Methoden angewandt werden können. Ebenso ist für eine der Verbindungen stets die Bestimmung durch den Verlust möglich.

konstituiert sind oder doch eine gleiche Zahl von Valenzen aufweisen, trotzdem insofern vor, als ein für sich wasserfrei krystallisierendes Salz,  $K_2SO_4$ , mit dem für sich wasserhaltig krystallisierenden,  $CuSO_4 + 5aq$ , zusammengetreten ist. Bei den beiden aufgeführten Fractionen sowohl, wie bei denjenigen Krystallen derselben Kombination, welche immer entstehen, wenn man die Krystalle aus einer beide Salze im Überschusse enthaltenden Lösung sich abscheiden läßt, rührt die Grünfärbung von einer nur minimalen Menge chromsauren Salzes her, gleichwohl infolge seines außerordentlichen Färbevermögens genügend, um ein mehr oder weniger intensives, jedenfalls deutliches Grün zu erzeugen. Die aus solchen, beide Salze im Überschusse enthaltenden Lösungen durch freiwillige Verdampfung zunächst sich abscheidenden Krystalle erweisen sich stets als Kupfervitriol, ebenfalls deutlich grüngefärbt durch eine gleichwohl nicht bestimmbar Menge chromsauren Salzes.

Tabelle II.

| Kombinationen                                                  | Gefunden im Mischkrystall                                                                                            |
|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $NaClO_3$ und $Na_2B_4O_7 + 10aq$                              | $\{ NaClO_3 = 89,19$<br>$Na_2B_4O_7 = 4,70$<br>$aq = 6,11$                                                           |
| $NaCl$ und $NaClO_3$                                           | $\{ NaCl = 2,53$<br>$NaClO_3 = 97,47$ } ein Krystall<br>$\{ NaCl = 3,31$<br>$NaClO_3 = 96,69$ } ein anderer Krystall |
| $NaCl$ und $NaNO_3$                                            | $\{ NaCl = 4,27$<br>$NaNO_3 = 95,73$                                                                                 |
| $K_2SO_4 + Al_2S_3O_{12} + 24aq$ (Alaun)<br>und $BeSO_4 + 4aq$ | $\{ K_2SO_4 + Al_2S_3O_{12} = 7,09$<br>$BeSO_4 = 30,75$<br>$aq = 62,17$                                              |

Bei der Betrachtung der Zahlen dieser Tabelle könnte man allenfalls noch die Meinung hegen, die in geringerer Menge vorhandenen Verbindungen seien etwa Einschlüsse der Hauptmasse; ein Blick auf die folgende Tabelle, und zumal auf Tabelle IV indessen ist geeignet, auch in dieser Hinsicht jeden Zweifel zu bannen. Die aus fast reinem Chlor-natrium bestehenden Fractionen 1 und 2 (Tab. III.) waren zu klein krystallisiert, um die Untersuchung einzelner Objekte zu gestatten.

Tabelle III.\*

| Kombination            | Zusammensetzung der Mischkrystalle der verschiedenen Fractionen. |                        |       |                      |                        |                      |
|------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------|-------|----------------------|------------------------|----------------------|
|                        | 3.                                                               |                        | 4a.   | 4b.                  |                        | 5.                   |
|                        | eine Krystall-hälfte                                             | andere Krystall-hälfte |       | eine Krystall-hälfte | andere Krystall-hälfte | eine Krystall-hälfte |
| $NaCl$                 | 4,90                                                             | 0,84                   | 2,87  | 1,51                 | 1,36                   | 5,72                 |
| $Na_2S_2O_3 (+5aq)$    | 45,41                                                            | 40,81                  | 43,52 | 43,86                | 46,43                  | 40,95                |
| $Na_2C_4H_2O_7 (+5aq)$ | 8,64                                                             | 21,44                  | 18,46 | 19,73                | 17,67                  | 20,73                |
| $aq$                   | 41,06                                                            | 37,67                  | 35,74 | 35,04                | 34,71                  | 32,75                |
|                        |                                                                  |                        |       |                      |                        | 34,15                |

Tabelle IV.\*

| Kombination          | Zusammensetzung der Mischkrystalle der verschiedenen Fractionen. |       |       |       |       |       |
|----------------------|------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                      | 1.                                                               | 2.    | 3a.   | 3b.   | 4.    | 5a.   |
| $Na_2S_2O_3 (+5aq)$  | 53,86                                                            | 4,00  | 52,63 | 3,12  | 2,05  | 2,28  |
| $Na_2HPO_4 (+12aq)$  | —                                                                | —     | —     | —     | —     | —     |
| $NaNO_3$             | 6,61                                                             | —     | 9,70  | 12,42 | 27,58 | —     |
| $Na_2B_4O_7 (+10aq)$ | —                                                                | —     | —     | —     | 23,03 | —     |
| $C_2H_3NaO_2 (+3aq)$ | 0,69                                                             | 59,11 | —     | 48,76 | 34,09 | 55,91 |
| $aq$                 | 38,84                                                            | 36,89 | 37,67 | 35,69 | 13,26 | 41,81 |

\*In dieser Tabelle kennzeichnen die den analytischen Resultaten vorgesetzten Zahlen stets die einzelnen Fractionen und die jedesmal einer und derselben Zahl (Fraktion) beigesetzten Buchstaben die dieser Zahl (Fraktion) entsprechenden verschiedenen Krystalle.

|                                                         | 5b.             | 5c.               | 6.    | 7.              | 8a.               |                   |
|---------------------------------------------------------|-----------------|-------------------|-------|-----------------|-------------------|-------------------|
|                                                         |                 |                   |       |                 | eine Krystallh.   | andere Krystallh. |
| Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (+ 5 aq)  | 61,95           | 65,17             | 64,26 | 1,97            | Spur              | 1,24              |
| Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (+ 12 aq)              | —               | —                 | —     | —               | 8,06              | —                 |
| NaNO <sub>3</sub>                                       | —               | —                 | —     | 98,03           | —                 | —                 |
| Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (+ 10 aq) | —               | —                 | —     | —               | —                 | —                 |
| C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NaO <sub>2</sub> (+ 3 aq) | 22,42           | 8,27              | 31,88 | —               | 35,58             | 40,59             |
| aq                                                      | 15,63           | 26,56             | 3,88  | —               | 56,36             | 58,17             |
|                                                         | 8b.             |                   |       |                 | 9a.               |                   |
|                                                         | eine Krystallh. | andere Krystallh. |       | eine Krystallh. | andere Krystallh. |                   |
|                                                         | 40,09           | 44,31             |       | 2,29            | 0,85              |                   |
|                                                         | —               | —                 |       | —               | —                 |                   |
|                                                         | —               | 1,96              |       | —               | —                 |                   |
|                                                         | —               | —                 |       | —               | —                 |                   |
|                                                         | 23,41           | 18,99             |       | 60,25           | 58,00             |                   |
|                                                         | 36,50           | 34,75             |       | 37,27           | 41,15             |                   |
|                                                         | 9b.             |                   |       |                 | 10.               |                   |
|                                                         | eine Krystallh. | andere Krystallh. |       | eine Krystallh. | andere Krystallh. |                   |
|                                                         | 0,07            | 0,07              |       | 1,31            | 2,97              |                   |
|                                                         | 0,06            | —                 |       | —               | —                 |                   |
|                                                         | 82,99           | 81,39             |       | 72,70           | 72,65             |                   |
|                                                         | —               | 1,49              |       | —               | —                 |                   |
|                                                         | 14,50           | 15,46             |       | 21,53           | 16,00             |                   |
|                                                         | 2,38            | 1,59              |       | 4,46            | 8,38              |                   |
|                                                         | 11.             |                   |       |                 | 12.               |                   |
|                                                         | eine Krystallh. | andere Krystallh. |       | eine Krystallh. | andere Krystallh. |                   |
|                                                         | 8,75            | 11,39             |       | 42,55           | 47,30             |                   |
|                                                         | 0,04            | 0,06              |       | —               | —                 |                   |
|                                                         | 39,26           | 50,94             |       | —               | —                 |                   |
|                                                         | —               | Spur              |       | —               | —                 |                   |
|                                                         | 41,53           | 23,56             |       | 19,41           | 16,07             |                   |
|                                                         | 10,43           | 14,04             |       | 38,04           | 36,64             |                   |

3. Die in den vier Tabellen enthaltenen Zahlen zeigen unwiderleglich, daß einmal in der That ein Zusammenkrystallisieren der verschiedenartigsten Verbindungen möglich, und das andere Mal, daß dieses Zusammenkrystallisieren, sowohl der Art der Kombination, wie auch der Menge der zum Krystall zusammentretenden Komponenten nach, fortwährenden bald größeren, bald kleineren Schwankungen unterworfen ist, welche dabei sich nicht einmal nur auf verschiedene Krystalle, sondern sogar auch auf verschiedene Teile eines und desselben Krystalles erstrecken. *Wie könnten, frage ich, diese sich in stetem Wechsel aneinander reihenden Erscheinungen zustandekommen, da doch jede chemische Veränderung ausgeschlossen ist, und im übrigen die physikalische Beschaffenheit der Flüssigkeit ganz dieselbe bleibt, wenn nicht die während der Krystallbildung beständig schwankende Temperatur die Löslichkeits- und Abscheidungsverhältnisse und damit auch die Bildung der Mischkrystalle derart beherrschte, daß sie sich in der Zusammensetzung derselben gleichsam direkt widerspiegelt?*\*

Aus den Tabellen ergibt sich im besonderen noch ohne weiteres, daß sich sowohl organische mit unorganischen, wie wasserhaltige mit wasserfreien Verbindungen zu einheitlichen Krystallen vereinigen, und mit Hilfe einer kleinen Rechnung, daß der Wassergehalt der Mischkrystalle weder zu demjenigen der einzelnen Komponenten, noch zur Summe derselben in einer erkennbaren Beziehung steht; er schwankt ebenfalls fortwährend.

Die gewonnenen Ergebnisse eröffnen demnach mit Notwendigkeit, daß Mischkrystalle, welche sich bei wechselnder Temperatur gebildet haben, chemisch-inhomogen sind, und daß

\* Daß die Phosphor- und Borsäure in den Analysen der Tabelle IV. nur wenigmal vorkommen, liegt teils in der relativ geringen Menge, in der die entsprechenden Salze angewandt wurden, teils in ihrer Abscheidung in nur wenigen, dabei relativ großen Fraktionen.

demnach eine darauf hinielende optische Untersuchung, in welcher Weise die Eigenschaften der Komponenten des Krystalles in demselben modifiziert oder wiederzuerkennen sind, nur dann Sinn haben kann — und es gilt dies auch von den isomorphen Mischungen MITSCHERLICH's und seiner Nachfolger — wenn der Krystall in einer womöglich absolut konstanten, die Löslichkeits- und Abscheidungsverhältnisse von Anfang bis zu Ende gleichmäßig regelnden Temperatur, d. h. in einer für diese Temperatur gestützten Flüssigkeit gewachsen, wenn er also kurzweg durchaus chemisch homogen beschaffen ist.

Auch ist es zur Erledigung dieser Frage angezeigt, nur mit zwei Komponenten zu arbeiten, wogegen es zweckmäßig ist, mehrere derselben gleichzeitig anzusetzen, wenn es gilt, sich eine Vorstellung von der außerordentlichen Beweglichkeit der besprochenen Erscheinung zu bilden, die natürlich um so leichter und mannigfaltiger auftreten wird, je mehr Gelegenheit zur Bildung von Kombinationen durch entsprechende Steigerung der Komponentenzahl, bei wechselnder Temperatur, gegeben ist.

Nach diesen Erwägungen ist es ohne weiteres verständlich, daß die in den oben ausgeführten Tabellen enthaltenen Analysen zur allgemeinsten Kennzeichnung der vorliegenden Angelegenheit sich ebenso vorzüglich eignen, wie sie (obwohl der Untersuchung der rein äußerlich betrachtet, schönsten, oft mehrere Centimeter langen, wasserhellen Krystallen entstammend) zur Verfolgung des optischen und überhaupt physikalisch-krystallographischen Teiles derselben gerade ungeeignet sind, und daß dies also bis zur Herstellung chemisch homogener Krystalle mittels Thermoregulatoren verschoben werden muß.

Wenn ich demnach über die physikalischen Eigenschaften, der beispielsweise Tabelle IV betreffenden Krystalle hier nur mitteile, daß in denselben im allgemeinen die bekannten Formen des unterschwefligsauren (monosymmetrisch) des salpetersauren (hexagonal) und essigsauren Natrons (monosymmetrisch) wiederzuerkennen sind, so ist damit alles gesagt, was überhaupt über diese Kombination in gedachter Beziehung schon gesagt werden kann.

Was übrigens von den Lösungen reiner Verbindungen längst bekannt, daß sie nämlich unter sonst gleichen Umständen um so leichter große und gut entwickelte Krystalle absetzen, je weniger durch Erschütterungen und Temperaturschwankungen Störungen verursacht werden, das gilt auch von den Lösungen verschiedener Verbindungen. Denn die beim Krystallisieren, zumal durch Steigen und Fallen der Temperatur an schon gebildeten Objekten hervorgebrachten Änderungen, beschleunigtes oder verlangsamtes (jedenfalls also unregelmäßiges) Wachstum, sowie zeitweise wieder erfolgende teilweise Lösung (Anfressen), müssen sich als störende Einflüsse naturgemäß um so stärker geltend machen, je mehr die zur Abscheidung gelangenden Mengen mit der Temperatur wechseln. Wie demnach für bestimmte Temperatur vollkommen gesättigte Lösungen, wenn in ihnen die Krystallisation bei dieser selben Temperatur durchgeführt wird, betreffs der Zusammensetzung der entstandenen Krystalle die klarsten Resultate liefern, so auch betreffs guter Ausbildung und Größe, wobei natürlich nicht geleugnet werden soll, daß noch andere Momente hierbei mitsprechen, wie das Krystallisationsvermögen, welches nach C. v. HAUER (GROTH's Zeitschr. f. Kryst. 6, 524) einer jeden Substanz innewohnen soll, wie das Volum der angewandten Lösung, und wie die Anziehung aller umgebenden Gegenstände, also auch der Krystalle untereinander. Jedenfalls aber üben die Löslichkeits- und Abscheidungsverhältnisse auch nach dieser Seite hin einen erheblichen Einfluß aus.

4. Es gehört nur eine kleine Überlegung dazu, um sich nunmehr Rechenschaft davon zu geben, in welcher Weise vom Standpunkte des neuen Fundamentalgesetzes aus die Krystallisation in einer Flüssigkeit verläuft.

Zunächst verfährt man, um überhaupt Substanzen zusammenkrystallisieren zu lassen, am zweckmäßigsten so, daß man für den jeweiligen Temperaturgrad Lösungen herstellt, welche von den betreffenden Substanzen soviel enthalten wie möglich, da sich sonst bis zu diesem Punkte zunächst getrennte, nach einander eintretende Krystallisationen der reinen Verbindungen bilden würden. Man muß daher die anzuwendende Flüssigkeit gleichzeitig mit einem Überschuss der Substanzen vereinigen, also jedenfalls eine solche Quantität von ihnen anwenden, daß von jeder etwas ungelöst bleibt. Für die obwaltende Temperatur ist dann, freilich nicht immer, ein Gleichgewicht hergestellt, das beim Verdampfen in genau derselben Temperatur Krystalle entstehen lassen muß, welche von Anfang bis zu Ende des Versuches die einzelnen Substanzen in demselben Verhältnis wie die Lösung (der Kürze wegen mag sie Normallösung heißen) enthalten. Aber wie gesagt nicht immer, denn FR. RÜDORFF (Pogg. Ann. 1873. 148. 456. 555 und im J.-B. derselben Ann. 1873. 35) hat ermittelt, daß Verbindungen existieren, „deren Lösung in ihrer Zusammensetzung abhängig ist von den Mengenverhältnisse der beiden im Überschusse vorhandenen Salze“. Man kann in diesen Fällen also ebenso wenig von gesättigten Lösungen im gewöhnlichen Sinne reden, wie es die Frage bleibt, ob demzufolge von solchen Körpern bei bestimmter Temperatur auch Mischkrystalle von bestimmter Zusammensetzung darstell-

bar sein werden. Andererseits besteht aber ebenso für viele Verbindungen die Möglichkeit unabhängig von ihrem Mengenverhältnis für jede derselben wirklich gesättigte Lösungen zu erhalten (RÜDORFF a. a. O.), und deren Anwendung wird sich zunächst zur Benutzung für die fraglichen Versuche empfehlen.

Aus den bereits gewonnenen, vorhin mitgeteilten Ergebnissen geht hervor, daß kleine Temperaturschwankungen nicht nur große Unterschiede in den Resultaten, sondern sogar vollständiges Nacheinanderkrystallisieren bedingen können. Je größer nämlich das Temperaturintervall, innerhalb dessen zwei oder mehrere Substanzen sich in derselben Lösung unbeeinflusst lassen, oder nur teilweise beeinflussen, mit anderen Worten also vorhanden bleiben, ohne sich zu verdrängen, desto leichter und in desto wechselnderen Verhältnissen gelingt das Zusammenkrystallisieren; je kleiner dieses Intervall dagegen, desto schwieriger, und um so mehr muß dann auf gleichbleibende Temperatur geachtet werden. Ist das Intervall Null, so ist ein Zusammenkrystallisieren unmöglich, es findet vielmehr ein vollständig getrenntes Nacheinanderkrystallisieren statt. Das Gegenteil hiervon, ein möglichst vollständiges Zusammenkrystallisieren tritt dann ein, wenn von zwei Verbindungen, auf hundert berechnet, je 50, von dreien je 33⅓ Teile u. s. f. in den Krystall übergehen. *Da nun aber bei bestimmter Temperatur bestimmte Mischungsverhältnisse zu erwarten sind, so wird es voraussichtlich mit Hilfe äußerst empfindlicher Thermoregulatoren gelingen, das Gebiet abzugrenzen, innerhalb dessen verschiedene Stoffe einerseits aufhören, zusammenzukrystallisieren und andererseits am vollständigsten zusammenkrystallisieren:* Die eine Grenze kann selbstverständlich immer nur Null sein, die andere dagegen wird sich je nach der Natur der betreffenden Stoffe und der während der Krystallisation eingehaltenen Temperatur, dem eben gekennzeichneten vollständigen Zusammenkrystallisieren bald mehr, bald weniger nähern. *Innerhalb dieser durch ein bestimmtes Temperaturintervall bestimmten Grenzen wird man alsdann bei genau konstanten Temperaturen auch diesen entsprechend konstant zusammengesetzte Mischkrystalle erhalten müssen.*

Läßt man beispielsweise Mischkrystalle in einer für 15° hergestellten Normallösung entstehen, während die Temperatur unverändert auf 15° bleibt, so müssen Krystalle und Lösung homogen und gleich zusammengesetzt sein. Schwankt dagegen, was bei allen Krystallisationen unter gewöhnlichen Bedingungen geschieht, im Verlaufe des Versuches die Temperatur, so können teils Mischkrystalle, teils auch Schichtkrystalle (Überwachungen) erzeugt werden. Das erstere wird der Fall sein, wenn die Temperaturen sich allmählich und langsam ändern, das letztere, wenn diese Änderung eine plötzliche, immer aber werden Mischkrystalle sowohl wie Schichtkrystalle und, wie sich sogleich ergeben wird, die Kombinationen beider nur dann sich bilden können, wenn die in jedem Zeitmomente zur Abscheidung gelangende Masse prädisponiert ist, dieselbe Form wie die schon gebildeten Exemplare anzunehmen, anderenfalls scheidet sich eine neue Krystallisation von anderem Habitus ab, welche auch aus einzelnen Komponenten allein bestehen kann. Daß ein und derselbe Krystall, wenn er in verschiedener Temperatur entstanden — abgesehen von dem Fall, in dem in einer Lösung bei wechselnder Temperatur sich dennoch nicht beeinflussende Körper vorlägen, ein Fall, welcher aber noch zu finden ist —, also nicht homogen ausfällt, vielmehr in verschiedenen Regionen verschieden zusammengesetzt sein muß\*, versteht sich jetzt von selbst. Diese Übergänge können allmählicher oder plötzlicher erfolgen, immer werden in ihnen die Bildungstemperaturen oder die diesen korrespondierenden Abscheidungsverhältnisse genau ausgedrückt sein.

Eine Kombination von Misch- und Schichtkrystallen, wie ich sie oben schon erwähnte, erscheint hiernach leicht verständlich: Gleiche Prädisposition, rücksichtlich der Annahme der Form vorausgesetzt, werden solche Krystalle entstehen, wenn konstante Temperatur oder allmähliche Temperaturschwankungen mit plötzlichen (es handelt sich hier, wie leicht ersichtlich, nur um ein Fallen der Temperatur, also um vermehrte Massenabscheidung) wechseln, eine Erscheinung, welche z. B. in den analysierten Krystallen, oder vielmehr Krystallhälften, von Fraktion 3 der oben enthaltenen Tabelle III. und in denjenigen von Fraktion 11 der Tabelle IV. sehr deutlich zum Ausdruck gelangt.

Wenn ich daher in meiner ersten Mitteilung sagte, im wesentlichen komme das Zusammenkrystallisieren auf dasselbe hinaus wie das Übereinanderkrystallisieren (Überwachsen), so geschah dies, im Hinblick auf jene mir bereits damals gegenwärtige Vorstellung über das Auskrystallisieren verschiedener Stoffe aus einer Lösung bei wechselnder Temperatur, nicht ohne Berechtigung. Die innere Natur beider Vorgänge kennzeichnet sich eben durch gleichartige krystallogenetische Vorbedingungen, und wenn auch im allgemeinen das Überwachsen am besten gelingt bei Verbindungen mit möglichst verschiede-

\* Bei den bisherigen Untersuchungen über die optischen Eigenschaften isomorpher Mischungen gleichkonstituierter Verbindungen wurde dieser Umstand nie beachtet.



dener, und das Zusammenkrystallisieren am besten bei solchen mit womöglich gleicher Löslichkeit bei gleichzeitiger Abscheidung, so bleibt durch die Übereinstimmung jener Vorbedingungen doch die innere Verwandtschaft beider Erscheinungsarten gesichert; auch treten beide bei der Bildung von Schichtkrystallen (Überwachungen) immer dann gemeinsam auf, wenn nicht die den Kern des Schichtkrystalles bildende Substanz in der Flüssigkeit der aufwachsenden Masse unlöslich ist, die eine Substanz sich also in vollkommen reinem Zustande auf der anderen ablagern kann. Bei teilweiser Löslichkeit des Krystallkernes in der das Material zum Überwachsen liefernden Flüssigkeit aber kann der Versuch erst dann glücken, wenn diese Flüssigkeit zuvor soviel von derselben Masse wie diejenige des Krystallkernes aufgenommen hat, daß sie diesen selbst beim Übergießen nicht mehr angreift. Es treten dann also Überwachsen und Zusammenkrystallisieren wiederum insofern gemeinschaftlich auf, als der chemisch reine Krystallkern von einer isomorphen Mischung umschlossen wird, ein Vorgang, der bei dem periodischen Schwanken unserer Temperaturverhältnisse, zumal zwischen Tag und Nacht, und bei unseren wechselnden Witterungszuständen, wie schon angeführt, sich leicht in einer Salzmischung, auch in umgekehrter Reihenfolge und in den mannigfaltigsten Abstufungen wiederholt.

5. In meiner ersten, den vorliegenden Gegenstand betreffenden Mitteilung wurde gesagt: „Da kein Grund vorliegt, die bisherige Annahme, denjenigen Substanzen, die einen gemischten Krystall bilden, könne unter geeigneten Umständen dieselbe Form auch im isolierten Zustande zukommen, fallen zu lassen, da andererseits die Beispiele des Zusammenkrystallisierens, den neuen Gesichtspunkten entsprechend, die großartigste Mannigfaltigkeit voraussehen lassen, so ergibt sich im allgemeinen, daß die Elastizität einer Verbindung in den verschiedensten Formen aufzutreten, viel größer ist, als man bisher vermuten konnte und im besonderen mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit, daß Verbindungen zu finden sein werden, welche unabhängig von ihrer chemischen Natur unter den genannten physikalischen Bedingungen mit gewissen anderen nach veränderlichen Verhältnissen in den verschiedensten Formen — vermutlich in allen Systemen, während der rein geometrische Flächenhabitus dabei in den Hintergrund treten würde — zusammenzukrystallisieren vermögen.“

Nach den vorliegenden neuen Untersuchungen sind einige solcher Verbindungen nun schon gegeben, wenn auch darunter, früherer Auffassung nach, sich keine befindet, welche in allen Systemen auftreten kann. Anders verhält sich dies, wenn man dem Krystallwasser eine weniger große, oder überhaupt keine Ausnahmestellung unter den Komponenten zuweist, wozu insofern Grund vorhanden ist, als nur da von Verbindungen die Rede sein kann, wo es sich um feste Verhältnisse handelt, was aber, den oben befindlichen Tabellen zufolge, beim Krystallwasser nicht zutrifft. Die Vereinigung wasserfreier Verbindungen mit dem Krystallwasser geht also nicht immer nach bestimmten Verhältnissen vor sich, ist aber selbst da, wo dies der Fall, wegen des meist sehr lockeren Zusammenhanges nur als physikalische oder Molekül- und nicht als chemische Verbindung anzuerkennen. Von diesen Überlegungen ausgehend, halte ich es für ganz gerechtfertigt, im Wasser (oder wo dieses durch einen entsprechend figurierenden Körper, wie den Alkohol, ersetzt ist, auch in diesem) eine, und zwar die erste Verbindung zu erblicken, welche in allen Systemen und innerhalb dieser in den verschiedensten Formen zu krystallisieren vermag.

Ich betrachte also einen wasserhaltigen Krystall als eine isomorphe Mischung des Wassers mit dem wasserfreien Körper und sehe in einer jeden wasserhaltigen isomorphen Mischung eine Zusammenstellung von Komponenten, in deren Reihe dem Wasser, im Sinne vorliegender Untersuchungen wenigstens, eine Ausnahmestellung nicht einzuräumen ist. Unterstützt wird diese Auffassung noch dadurch, daß sogar auch einheitliche Verbindungen bei geänderten physikalischen Bedingungen mit wechselndem Wassergehalt krystallisieren können. (Vergl. z. B. KUHLMANN, C. r. 60., 1006.) Es soll mit diesen Ausführungen keineswegs gesagt werden, daß das Krystallwasser bei der Entstehung eines Krystalles nicht etwa eine besondere, vorerst freilich ganz im Dunkel befindliche Funktion verrichte, wohl aber auf Grund der erwähnten Facta, daß dieses Wasser innerhalb des Krystalles nicht als chemisch gebunden betrachtet werden kann, woraus denn die weiteren Schlüsse von selbst folgen.

Betrachtet man die Frage nach der Herstellung von Verbindungen in allen Systemen ganz allgemein, so ergibt sich, daß diese Herstellung vom Standpunkte des hier aufgestellten Grundgesetzes allerdings möglich sein muß. Dasselbe giebt freilich keine Erklärung für das Wesen der Isomorphie und für dasjenige, das sie einzig und allein sicher charakterisierenden kombinierten Krystallisierens (des Zusammenkrystallisierens und Überwachens), zeigt aber wenigstens, daß die Fähigkeit hierzu nicht durch die chemische Natur der verschiedenen Stoffe beschränkt ist, sondern als allgemeine Eigenschaft derselben alsbald zur Geltung kommen muß, wenn die Abscheidungs-, Löslichkeits- und Er-

starrungsverhältnisse dies gestatten. Es wird also nur nötig sein, die Versuche mit einer gerade gewählten Verbindung rücksichtlich des Wechsels der Kombinationen, des Lösemittels und der Temperatur genügend weit zu verfolgen, um zum Ziele zu gelangen. Theoretisch betrachtet, müßte dies nicht nur für alle Verbindungen erreichbar, sondern auch jede Verbindung geradezu mit jeder anderen in jeder Form darstellbar sein, tatsächlich wird die Grenze aber durch die hervorgehobenen physikalischen Momente bald mehr, bald weniger verengert.

6. Bisher liefs man die auch die Erscheinungen der Isomorphie regelnden Löslichkeits-, Abscheidungs- und Erstarrungsverhältnisse ausschließlich für reine Verbindungen gelten, betrachtete aber die Isomorphie selbst und damit das kombinierte Krystallisieren (Misch- und Schichtkrystalle) als eine Folge gleicher oder doch ähnlicher chemischer Konstitution. Nachdem die weitere Entwicklung der Thatsachen zeigte, daß diese Auffassung unhaltbar sei, denn es hatten sich inzwischen sowohl Verbindungen gefunden, welche bei gleicher Konstitution nicht zusammenkrystallisieren wollen, wie bei ungleicher gerade Mischkrystalle bilden, überlud man, ohne diese auf die entscheidende Wichtigkeit der Löslichkeits-, Abscheidungs- und Erstarrungsverhältnisse also hinweisenden Thatsachen\* irgendwie zu berücksichtigen, das Gebiet der Krystallbildungen dieser Art bis in die neueste Zeit mit einer wahren Flut von Hypothesen, um der Sache auf den Grund zu kommen. Ebenso wenig indessen, wie dies hinsichtlich künstlich dargestellter, konnte es für die natürlich vorkommenden isomorphen Mischungen gelingen; man übersah eben hier wie dort die wahre Sachlage, weil man sich von dem vorgefaßten Gedanken einer zwischen Krystallform und chemischer Natur bestehenden direkten Beziehung nicht losmachen konnte und darüber die in dieser und meiner vorigen, denselben Gegenstand betreffenden Untersuchung als wesentlich erkannten Bedingungen von vornherein ausser acht liefs.

Es ist von Interesse, den bereits seit früher bekannten, wenn auch bisher nicht als solchen erkannten isomorphen Mischungen ungleich konstituierter Verbindungen hier einige Beachtung zu schenken, denn sie liefern ein willkommenes Material zur Vermehrung der Belege für den aufgestellten Satz. Es handelt sich dabei allerdings nicht um analytische Belege, sondern vielmehr um die Aufführung von Erscheinungen, welche, bisher unerklärlich, nun nichts Rätselhaftes mehr bieten.

---

\* So wurde von RAMMELSBURG, POGG. Ann. 91. 321, bereits nachgewiesen, daß isomorphe Körper, in Lösungen miteinander gemischt, sich zwar auch als gemischte Krystalle wieder ausscheiden, aber in Mengenverhältnissen, welche sich von der Löslichkeit der einzelnen Körper abhängig erweisen. Andererseits besaß man in den Ammonium- und Cyanverbindungen bereits Körper, die mit solchen von ganz anderer atomistischer Konstitution, doch in der Weise zusammenkrystallisieren können, daß das Ammonium,  $\text{NH}_4$ , beispielsweise durch Na, und das Cyan, CN, beispielsweise durch Cl isomorph vertreten wird. Daß das Ammonium und das Cyan rückichtlich ihres chemischen Verhaltens häufig als Elemente betrachtet werden, ändert, denn bei diesen Betrachtungen handelt es sich nur um einen Analogieschluß, an jenen Thatsachen nichts.

Fortsetzung folgt.)

---

**Inhalt:** Brügelmann, G., Krystallisation, Beobachtungen und Folgerungen 471. — Ditte, A., Darstellung von krystallis. Boraten 469. — Engel, R., Allotropischer Zustand des Phosphors und Arsens 467. — Grüning, W., Darst. reiner Bromwasserstoffsäure 466. — Isambert, Phosphoresquilsulfid 468; Sulfide des Phosphors 469; Subsulfide des Phosphors 469. — Jackson, H., Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kallumjodid 470. — Kessler, L., Härten von Kalkstein 470. — Lemoine, G., Phosphoresquilsulfid 469. — Remsen, J., und E. H. Keiser, Einwirk. von Luft und feuchtem Phosphor auf Kohlenoxyd 465. — Reynolds, J. E., Atomgewicht des Berylliums 471. — Thomas, N. V., Mangaborat 471.

---

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

## REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

### Wochenbericht.

#### 4. Organische Chemie.

**A. Geuther**, *Untersuchungen über die Affinitätsgrößen des Kohlenstoffes*. Nachdem die Untersuchungen über die gemischten Kohlensäureäther (LIEB. ANN. 205. 241) ergeben hatten, daß es einerlei ist, in welcher Reihenfolge die verschiedenen Alkylreste bei der Bildung dieser Verbindungen sich beteiligen, da stets identische Produkte entstehen, so konnte gefolgert werden, daß die beiden „Kohlensäureaffinitäten“ des Kohlenstoffes unter sich nicht verschieden, sondern gleich seien. Für die „Kohlenoxydaffinitäten“ des Kohlenstoffes liefs sich die Frage nach ihrer Gleichheit oder Ungleichheit in ähnlicher Weise entscheiden, wenn es möglich war, von den Aldehyden aus auf einfache Weise zu den *gemischten Ketalen* oder diesen analogen Verbindungen zu gelangen, da bekanntlich der Sauerstoff in ihnen durch die „Kohlenoxydaffinitäten“ gebunden ist.

Zwei Abkömmlinge des Acetaldehyds waren es, welche für diesen Zweck zunächst ins Auge gefaßt und deshalb auf ihr Verhalten im allgemeinen, sowie auf ihre Fähigkeit, Acetale zu bilden, im speziellen näher untersucht wurden. Es waren dies:

1. das sogen. Äthylidenoxychlorid und
2. das Aldehydäthylchlorid.

Die mit diesen beiden Verbindungen angestellten Versuche, welche im nachfolgenden mitgeteilt werden, haben nun ergeben, daß es in der That mit Hilfe des Aldehydäthylchlorides gelingt, gemischte Ketale zu erzeugen, nicht aber mit dem Äthylidenoxychlorid. Es wird sich also die Frage nach der Gleichheit oder Ungleichheit der „Kohlenoxydaffinitäten“ mit Hilfe dieser Verbindung wirklich beantworten lassen. Vf. hofft, in nächster Zeit weiteres mitteilen zu können.

I. *Über das sogen. Äthylidenoxychlorid*, von **Hermann Laatsch**. Der erste Teil dieser Arbeit handelt von der Geschichte, der möglichen Konstitution, der Darstellung und den Eigenschaften des Äthylidenoxychlorides. Hierauf beschreibt der Vf. die Einwirkung von Alkohol und von Natriumalkoholaten und die daraus entstehenden Verbindungen. Als Resultat der ganzen Untersuchung hat sich folgendes ergeben:

Das Äthylidenoxychlorid ist als der Äther des Isomonochloräthylalkohols oder als die Verbindung des Aldehyds mit Monochloräthylchlorid anzusehen. Der Isomonochloräthylalkohol ist nicht beständig, sondern zerfällt in Aldehyd und Chlorwasserstoff. Beide Mengteile Chlor können in dem Äthylidenoxychlorid durch Alkylresten ersetzt werden, wodurch Verbindungen gebildet werden von Aldehyd + Dialkylketalen. Dieselben sind sehr unbeständig und zerfallen allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Aldehyd und Dialkylketal.

II. *Über das Aldehydäthylchlorid und über das Verhalten von Acetalen zu Alkoholen in höherer Temperatur*, von **Albert Bachmann**. Der Vf. giebt zunächst eine geschichtliche Einleitung, beschreibt dann die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diäthylacetal und dessen Verhalten zu Alkoholaten, ferner das Verhalten verschiedener Alkohole zu verschiedenen Acetalen bei höherer Temperatur, die Einwirkung von Phosphorpenta-

chlorid auf Methyläthylacetal, von Aldehydäthylchlorid auf alkoholfreies Natriummethylalkoholat, und endlich die freiwillige Zersetzung des Aldehydäthylchlorides beim längeren Aufbewahren. Die Resultate der Untersuchung sind folgende:

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diäthylacetal entsteht das Aldehydäthylchlorid neben Äthylchlorid und Phosphoroxychlorid.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Methyläthylacetal wird ebenfalls Aldehydäthylchlorid neben Phosphoroxychlorid gebildet. Es entweicht dabei Methylchlorid.

Die Alkohole wirken auf die Acetale in höherer Temperatur zersetzend ein, und zwar so, daß der kohlenstoffärmere Alkylrest des Alkohols den kohlenstoffreicheren Alkylrest des Acetals aus diesem letzteren verdrängt und sich an die Stelle setzt.

Nur bei der Einwirkung von alkoholfreiem Methylalkoholat auf Aldehydäthylchlorid entsteht der Hauptsache nach das gemischte Methyläthylacetal. (LIEB. Ann. 18. 12—55.)

**A. Sabanejeff**, Über *Siedepunkte der Äthan- und Äthylenhaloidverbindungen*. Verf. stellt zuerst die Siedepunkte der Chlor-, Brom- und Jodderivate des Äthylvinyls, Äthylens, Acetylens und Äthylidens tabellarisch zusammen und gelangt zu dem Gesetze, daß die Siedepunktsdifferenzen der korrespondierenden Haloidderivate des Äthans und Äthylens konstant sind und sich nur mit der Natur des Haloides unabhängig von der Menge des letzteren ändern. So differieren die Siedepunkte der Chlorverbindungen um etwa 30°, diejenigen der Bromderivate um 23°, und die der Jodverbindungen um 16°.

Es war zu erwarten, daß eine ähnliche Gesetzmäßigkeit auch bei komplizierteren Haloidderivaten vorhanden sei.

Vergleicht man die Haloidderivate der Kohlenwasserstoffe mit drei Kohlenstoffatomen im Molekül, so ergibt sich folgendes: Treten aus einem Grenzhaloïdderivate, dessen Molekül drei Kohlenstoffatome enthält, zwei Wasserstoffatome, welche an haloïdfreie Kohlenstoffatome gebunden sind, aus, so erleidet die Siedetemperatur fast gar keine Änderung: im entgegengesetzten Falle, wenn die neben Haloiden an einem Kohlenstoffatom sitzenden Wasserstoffatome aus dem Molekül entfernt werden, wird der Siedepunkt erniedrigt, aber weniger, als es bei den Haloïdderivaten des Äthans der Fall ist. So sieden z. B. die Propylderivate bei derselben Temperatur, wie die Allylderivate, während die Siedepunkte der Pseudopropylderivate höher als die der korrespondierenden Propylenderivate liegen. Im allgemeinen ist die Siedepunktsdifferenz bei den Chlorderivaten größer, als bei den Bromderivaten, und diese wieder größer, als bei den Jodderivaten. (LIEB. Ann. 216. 241 — 251.)

**A. Sabanejeff**, Über *Acetylderivate*. In dieser Arbeit beschreibt Vf. die Darstellung und Eigenschaften des Acetylendibromürs und dann die gemischten Haloïdverbindungen des Acetylens: Acetylendichloridbromid und Acetylenchlorbromid, Acetylenchlorjodid, Acetylenbromjodid. Ferner teilt er Beobachtungen mit über die Einwirkung folgender Reagenzien auf das Acetylendibromid: Wasser, Kaliumchromat, Kaliumacetat, Silberacetat und -nitrat, Cyankalium und Phenolkalium. Durch Kaliumacetat wurde Acetylenbromacetin,  $C_2H_3Br(O_2C_2H_5)$ , und durch Phenolkalium Acetylenbromphenylin,  $C_6H_5BrO$ , erhalten. (LIEB. Ann. 216. 251—79.)

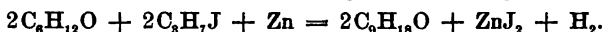
**A. Sabanejeff** und **P. Dworkowitsch**, Über *Tribromäthylen*. Am besten wird diese Verbindung aus Acetylentetrabromid dargestellt, welches man in dem doppelten Gewichte Alkohol löst und dann mit mehr als 2 Mol. essigsaurem Kali und der äquivalenten Menge an kohlenisaurem Natron erhitzt. Das Tribromäthylen siedet bei 163—164° und hat das spez. Gewicht 2,708 bei 20,5°. Mit Brom giebt es als Additionsprodukt *Pentabromäthan*, das in großen, campherartig riechenden und bei 48—49° schmelzenden Prismen krystallisiert (REBOUL giebt 48—50° an). Mit Zink und Alkohol entsteht ein Gemisch von Acetylen und Bromacetylen, durch Einwirkung von Phenolkalium *Dibromoxyphenyläthylen*,  $CBBr_2 \cdot CH(C_6H_5O)$ .

Letzteres verbindet sich leicht mit Brom zu *Tetrabromoxyphenyläthan*,  $C_6HBr_4(C_2H_5O)$ , und giebt mit alkoholischem Kali *Bromoxyphenylacetylen*,  $C_2Br(C_6H_5O)$ , welches in ätherischer Lösung mit Brom als Additionsprodukt *Pentabromoxyphenyläthan*,  $C_6Br_5(C_2H_5O)$ , giebt. Bei längerer Einwirkung (zwölf Stunden) von Phenolkalium auf Tribromäthylen tritt bei 160—170° Oxydation unter Bildung von Oxyphenylessigsäure (Phenoxacetsäure) ein. (LIEB. Ann. 216. 279—85.)

**E. Puchot**, *Butylen und seine Derivate*. (Ann. Chim. Phys. [5.] 23. 507—70; C.-Bl. 1877. 807.)

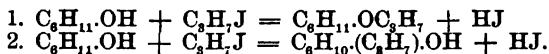
**J. A. Le Bel**, Über *Amylalkohol als Nebenprodukt bei der Alkoholgärung*. Der Vf. hat vor einiger Zeit (79. 459) gezeigt, daß der natürliche Weißwein nicht unbedeutende Mengen von Amylalkohol (0,2 ccm im Liter) enthält. HENNINGER fand diesen Alkohol auch im roten Bordeauxweine. Der Vf. macht Angaben über die Umstände, unter denen die Bildung höherer Alkohole bei der Wein- und Biergärung erfolgt. (C. r. 96. 1368 bis 1370. [7.\*] Mai.)

**W. Dieff,** Über eine bei der Darstellung des Allyldimethylcarbinols als Nebenprodukt erhaltene Substanz. Bei der Darstellung des Allyldimethylcarbinols wurde mehrmals ein Nebenprodukt beobachtet, welches zum größten Teile bei 165—185° siedet. Dabei wurde auch bemerkt, daß diese Substanz in dem Falle erhalten wurde, wenn das zur Reaktion benutzte Jodallyl nicht rein war, sondern Jodisopropyl als Beimengung enthielt. Der Vf. hat eine Reihe von Versuchen angestellt, um diese Substanz in reinem Zustande zu erhalten. Es hat sich daraus ergeben, daß sie die Zusammensetzung  $C_6H_{10}O$  hat. Die Resultate der optischen Untersuchungen, sowie das Verhalten gegen Brom und Phosphorchlorid zeigen, daß die fragliche Substanz eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome aufweist und Hydroxyl enthält, daß sie folglich einen ungesättigten einatomigen Alkohol vorstellt. Was dagegen das anormale Verhalten des Produktes gegen Essigsäureanhydrid betrifft, so muß dieses noch durch weitere Untersuchungen aufgeklärt werden. Der Bildungsprozeß dieses Produktes durch Einwirkung des Jodisopropyls auf Allyldimethylcarbinol bei Gegenwart von Zink wird durch folgende Gleichung erklärt:



Diese Reaktion ist, wie ersichtlich, vollkommen analog mit derjenigen, welche von ZINCKE für die Darstellung der aromatischen Kohlenwasserstoffe beobachtet wurde.

Was nun die Reihenfolge der Ausscheidung der Jodwasserstoffelemente aus dem Jodisopropyl und Allyldimethylcarbinol anlangt, so kann man nur zwei Fälle als wahrscheinlich annehmen, wenn man keine Umlagerung zulassen will: 1. entweder nimmt das Jod des Jodisopropyls ein Atom Wasserstoff vom Hydroxyl oder 2. vom Radikal des Allyldimethylcarbinols:



Im ersten Falle muß sich ein Isopropyläther des Allyldimethylcarbinols bilden, im zweiten ein Alkohol: Isopropylallyldimethylcarbinol.

Eine von dem Verf. ausgeführte Synthese vom Isopropyläther des Allyldimethylcarbinols schließt aber völlig die Identität des obigen Produktes mit diesem Äther aus, folglich muß man annehmen, daß die Bildung dieses Produktes nach der zweiten Gleichung erfolgt. Wenn nun eine Umlagerung überhaupt nicht zulässig erscheint, so muß das Produkt alkoholischer Natur sein. Um diese letzte Frage endgültig zu entscheiden, sind weitere Versuche im Gange. (Journ. prakt. Chem. 27. 364—80.)

**Woldemar Nikolsky und Alexander Saytzeff,** Über einen aus Allyldimethylcarbinol gewonnenen Kohlenwasserstoff,  $C_{12}H_{20}$ . In einer vorläufigen Mitteilung (79. 99) haben die Verf. berichtet, daß sie durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Allyldimethylcarbinol zwei Kohlenwasserstoffe,  $C_6H_{10}$  und  $C_{12}H_{20}$ , erhalten haben. Sie beschreiben jetzt die Darstellungsmethode genauer und geben die für die Bildung des Kohlenwasserstoffes  $C_{12}H_{20}$  günstigsten Bedingungen an. Er ist eine farblose, leicht bewegliche, bei starkem Abkühlen nicht fest werdende Flüssigkeit und riecht etwas nach Terpeninöl. Der Siedepunkt ist etwa 197°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther; spez. Gew. 0,8385 bei 21°, bezogen auf Wasser von 0°. Durch Oxydation mit Chromsäuremischung entstehen Essigsäure und Propionsäure und außerdem nicht flüchtige Produkte, unter denen eine Säure von Sirupkonsistenz sich befindet. Die Zusammensetzung der letzteren konnte noch nicht genau festgestellt werden, doch stimmen die erhaltenen Resultate am besten mit der Formel  $C_{10}H_{16}O_6$  oder  $C_{10}H_{14}O_6$ . Zur Ausscheidung, welche von den beiden Formeln die richtige ist, werden noch weitere Versuche ausgeführt. (Journ. prakt. Chem. 27. 388—89.)

**Sergius Reformatzky,** Untersuchungen über einen aus Allyldipropylcarbinol erhaltenen Kohlenwasserstoff,  $C_{12}H_{20}$ . Über die Bildung ist bereits in einer vorläufigen Mitteilung von NIKOLSKY und SAYTZEFF (79. 99) berichtet worden. Der Vf. hat ihn genauer untersucht und beschreibt seine Darstellung und Reinigung ausführlich. Im reinen Zustande ist der Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{20}$  eine farblose Flüssigkeit, die ungefähr bei 158° siedet, von charakteristischem, den sogen. Grenzkohlenwasserstoffen eigenem Geruche, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich; an der Luft oxydiert er sich rasch; spezifisches Gewicht 0,7705 bei 21°, berechnet auf Wasser von 0°. Ein Bromid,  $C_{12}H_{20}Br_2$ , wurde durch Eintragen von Brom in die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffes dargestellt. Durch Oxydation mit Chromsäuremischung wurde hauptsächlich Propion- und Buttersäure und auch etwas Essigsäure gebildet. Die optische Untersuchung ist eingehend beschrieben. (Journ. prakt. Chem. 27. 389—407.)

**Wilhelm Poetsch,** Über die Einwirkung von Kohlenoxydgas auf ein Gemisch von Natriumacetat und Natriumisoamylat. Hierbei entstehen unter Bildung von ameisensauren Salzen noch kohlenstoffreichere Säuren, namentlich die Isoamylessigsäure oder

Isönanthylsäure. Diese Säure wurde im reinen Zustande dargestellt und untersucht. Ferner von ihren Verbindungen 1. der Methyläther, 2. der Äthyläther, 3. das Natriumsalz und 4. das Calciumsalz. Aus diesen Äthern konnte mit Ammoniak ihr Amid nicht erhalten werden.

Ob die Substitution auch eines zweiten Wasserstoffes der Isoamylessigsäure stattgefunden habe, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Die miterzeugten höher siedenden Säuren, resp. deren Methyläther, machen es glaubhaft, daß eine weitere Substitution in der That eingetreten ist, wahrscheinlich unter Wasserstoffweggang durch die Amenylgruppe.

Außerdem gelang es, eine bisher noch nicht beobachtete Substitution festzustellen, nämlich die, bei welcher an Stelle von Wasserstoff der einwertige Rest  $C_4H_5O$ , Oxyäthenyl, eintritt. Die so gefundene *Oxyäthenylisönanthylsäure* wurde als honiggelbe zähflüssige Masse dargestellt und untersucht: 1. die freie Säure, 2. ihr Methyläther und 3. ihr Natriumsalz.

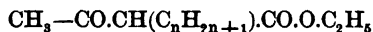
Eine Säure von der Formel  $C_{11}H_{18}O_4$ , also eine Isönanthylsäure, die an Stelle von zwei Mischungsgewichten Wasserstoff zweimal die einwertige Gruppe  $C_4H_5O$  enthält, wurde in weißen Nadeln krystallisierend erhalten, analysiert und ihr Schmelzpunkt bestimmt, (LIEB. Ann. 218. 56–84.)

**O. Masson**, Über die *Einwirkung von salpetriger Säure auf Glycerin*. Die salpetrige Säure wurde durch Einwirkung von glasiger arseniger Säure auf Salpetersäure von 1,35 spez. Gewicht dargestellt und durch Chlorkalium getrocknet. Beim Einleiten derselben in Glycerin nimmt das Volum des letzteren zu, und seine Farbe ändert sich zuerst in Gelb, dann in Braun und zuletzt in Dunkelgrün. Es bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten: eine wässrige Lösung von salpetriger Säure und den Oxydationsprodukten des Glycerins, und eine zweite Schicht, welche den Salpetrigsäureäther des Glycerins enthält. Diese beiden Schichten wirken aufeinander ein und müssen sobald als möglich voneinander getrennt werden. In einem raschen Strome von trockenem Wasserstoff konnte der Äther bei  $100^\circ$ , also  $50^\circ$  unter seinem Siedepunkte abdestilliert werden. Die Analyse ergab die Formel  $C_4H_7(NO_2)_2$ . Nach mehrmaligem Rektifizieren ist er bernsteingelb; er siedet ohne Zersetzung bei  $150^\circ$ , brennt mit weißlicher Flamme und explodiert nicht unter dem Hammer. Er mischt sich nicht mit Wasser, wird aber an der Berührungsfläche zersetzt. Er läßt sich nicht aufbewahren. In Röhren eingeschlossen, erzeugt er bald einen so starken Druck, daß das Glas zerschmettert wird. (Chem. N. 47. 278. 15. [7.] Juni. London, Chem. Soc.)

**A. Henninger**, Über die *Einwirkung von Ameisensäure auf Erythrit*. Der Vf. erinnert daran, daß diese Reaktion zur Entstehung verschiedener Äther führt, welche er schon vor Jahren beschrieben hat. Unter den neuen Produkten, die er erhalten hat, kündigt er das *Dihydrofurfuran*,  $C_4H_6O$ , den *Crotonaldehyd*,  $C_4H_6O$ , und ein *Anhydrid des Erythrits*,  $C_4H_8O_3$ , an. Der Rückstand von der Einwirkung der Ameisensäure auf den Erythrit besteht aus zwei Produkten, deren wichtigstes ein Tetraformin ist. Der Vf. hat die Konstitution des *Furfurans*,  $C_4H_4O$ , aufzuklären versucht; dasselbe giebt kein Additionsprodukt; dagegen wurde ein Bromsubstitutionsprodukt,  $C_4H_3Br_2O$ , erhalten. (Bull. Par. 39. 625. Paris, Soc. Chim.)

**G. Chancel**, *Neue Methode der Synthese alkylsalpetriger Säuren*. Vor einigen Jahren (78. 531) hat der Vf. gezeigt, daß die alkylsalpetrigen Säuren durch Einwirkung von Salpetersäure auf Keton entstehen. Das von einer normalen Säure,  $C_nH_{2n+1}O_2$ , derivierende Keton giebt dabei die unmittelbar niedrigere alkylsalpetrige Säure  $C_{n-1}H_{2n-1}N_2O_4$ . Die gemischten Ketone, und besonders die Methylalkylketone  $C_{n-1}H_{2n-1}-CO-CH_3$ , verhalten sich ebenso; die Nitrogruppen verbinden sich dann mit dem höheren Alkoholradikal.

Aus den vorliegenden Untersuchungen geht hervor, daß diese Methode nicht nur auf freie Ketone anwendbar ist, sondern auch auf Verbindungen, welche durch die Einwirkung von Salpetersäure Ketone geben. Als Ausgangspunkt diente der Acetessigäther,  $CH_3-CO-CH_2-CO.O.C_2H_5$ . Bekanntlich spalten sich die Monoalkylderivate dieses Äthers, deren allgemeine Formel:



ist, durch Alkalien oder verdünnte Säuren in Alkohol, Kohlensäure und ein gemischtes Keton,  $CH_3-CO-CH_2.C_nH_{2n+1}$ . Die Glätte, mit der dies von stattem geht, ließe annehmen, daß man durch Einwirkung von Salpetersäure auf ein Alkylderivat des Acetessigäthers eine alkylsalpetrige Säure,  $C_nH_{2n+1}-CN_2O_4.H$ , welche ein Atom Kohlenstoff mehr, als das Alkoholradikal  $C_nH_{2n+1}$  enthält, erhalten würde. Diese Annahme ist durch den Versuch bestätigt worden.

Die Methyl-, Äthyl- und Propylderivate des Acetessigäthers geben mit Salpetersäure, resp. äthyl-, propyl- und butylsalpetrige Säure, welche übrigens nicht anderes sind, als

die von V. MEYER dargestellten Verbindungen: *Dinitroäthan*, *Dinitropropan* und *Dinitrobutan*. Diese Reaktion eignet sich sogar besser zur Darstellung dieser Körper, da es keine Schwierigkeiten hat, nach dem Verfahren von CONRAD u. LIMPACH (LIEB. ANN. 192. 153) die alkylierten Acetessigäther darzustellen. Salpetersäure von mittlerer Dichte (1,35) greift die letztere sofort an. Außer der alkylsalpetrigen Säure entsteht dabei stets noch Essigsäure, Salpetrigsäureäthyläther und Kohlensäure. Der Acetessigäther giebt nur diese letzteren Produkte und keine alkylsalpetrige Säure. Da die Reaktion immer ziemlich lebhaft ist, so darf man nur mit kleinen Mengen (5–10 ccm) arbeiten und vorsichtig in einem Ballon erwärmen, indem man nach und nach ein gleiches Volum Salpetersäure zusetzt. Sobald die Reaktion beginnt, muß man den Ballon rasch von der Lampe entfernen und darf erst dann den Rest der Salpetersäure zusetzen. Beginnt die Entwicklung der roten Dämpfe schwächer zu werden, so gießt man das Gemenge in etwas Wasser, um die Reaktion zu beendigen; setzt man sie noch länger fort, so wird ein Teil der alkylsalpetrigen Säure wieder zerstört. Nach ein oder zwei Waschungen wird das zuvor dekantierte Produkt in dem doppelten Volum Alkohol gelöst und mit alkoholischem Kali behandelt. Dadurch färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraun und veranlaßt eine beträchtliche Erhöhung der Temperatur. Durch Umrühren mit einem Glasstabe tritt sofort eine reichliche Krystallisation ein; mitunter gesteht das Ganze zu einer Masse, doch ist die Abscheidung des Kaliumalkylnitrites erst nach einigen Stunden beendet. Das auf einem Filter gesammelte Salz wird zuerst mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen; will man es vollständig rein und in schönen Krystallen erhalten, so braucht man es nur in dem vier- oder fünffachen Gewichte siedendem Wasser zu lösen, rasch heiß zu filtrieren und das Filtrat abkühlen zu lassen. Die Ausbeute ist sehr befriedigend.

*Einwirkung der Salpetersäure auf Methylacetessigäther.* Der Angriff dieser Säure auf diesen Äther erfolgt nicht sofort; das Gemenge färbt sich zuerst, indem es salpetrige Dämpfe zurückhält, und entläßt diese dann plötzlich, wobei ein Teil der Flüssigkeit aus dem Gefäße geschleudert werden kann. Dies vermeidet man, wenn man vor dem Zusatze der Salpetersäure ein ganz kleines Stück Kupferdrehspan hineinbringt. Die Ausbeute beträgt etwa 15–20 p. c. des Äthers an Kaliumäthylinitrit,  $\text{CH}_3\text{—CN}_2\text{O}_4\text{K}$ , in großen prismatischen, dunkelgelben Krystallen. Das Salz besitzt alle Eigenschaften des aus Propion, Methyläthylketon, Isobutyron und Isovaleron erhaltenen. Im Lichte färbt es sich dunkelrot und verliert diese Farbe in der Dunkelheit wieder. Durch Wärme und Stoß detoniert es heftig, ähnlich wie Pikrat. Es löst sich, wie alle seine Homologen, leicht in siedendem Wasser, wenig in kaltem, doch steigt seine Löslichkeit rasch mit der Temperatur. Ein Teil Salz löst sich bei 0° in 29,12 Tln., bei 20° in 14,51 Tln. und bei 40° in 9,56 Tln. Wasser.

*Einwirkung von Salpetersäure auf Äthylacetessigäther.* Der Angriff erfolgt leicht und beträgt 12–15 p. c. an Kaliumpropylnitrit,  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CN}_2\text{O}_4\text{K}$ , in schönen prismatischen Krystallen, welche etwas dunkler gefärbt sind, als die des Äthylinitrites. 1 Tl. Salz löst sich bei 0° in 33,40 Tln., bei 20° in 17,98 Tln. und bei 40° in 9,90 Tln. Wasser.

Das Kaliumpropylnitrit detoniert bei 140–145°, wenn man es auf einem Platinbleche oder einer Platinschale erhitzt; in einer Glasröhre kann die Explosion schon bei 106° eintreten. Im Wasserbade verliert es allmählich an Gewicht und hinterläßt nach acht bis zehn Tagen noch 42 p. c. eines weißen Rückstandes, welcher nicht mehr detoniert. Bei gewöhnlicher Temperatur hält es sich in einem geschlossenen Gefäße unverändert, wenn es wohl getrocknet ist. Der Vf. hat eine Probe von Kaliumpropylnitrit, welche im Jahre 1844 durch Einwirkung von Salpetersäure auf Butyron dargestellt war, völlig unverändert gefunden. In Berührung mit Wasser aber oder auch schon in mit Feuchtigkeit gesättigter Luft zersetzt es sich bald unter Entwicklung von Stickstoffdioxid. Die Krystalle werden weiß, ohne ihre Form zu verlieren. Das Alkylinitrit und die anderen Nitrite verhalten sich ähnlich.

*Einwirkung von Salpetersäure auf Propylacetessigäther.* Letzterer wurde durch Einwirkung von normalem Propyljodid auf ein Gemenge von Acetessigäther und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung dargestellt. Zwei fraktionierte Destillationen genügen, um ihn vollkommen rein zu erhalten. Er siedet konstant bei 212° (korr.) unter einem Drucke von 750 mm; sein spez. Gewicht ist 0,9795 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°. Innerhalb 0 und 40° ändert sich das spez. Gewicht nach der Gleichung  $D_t = 0,9795 - 0,000914 t$ .

Mit Eisenchlorid färbt er sich nach einiger Zeit violett. Dieser Äther giebt bei der Behandlung mit Salpetersäure butylsalpetrige Säure in relativ bedeutender Menge (18 bis 20 p. c. seines Gewichtes). Die Reaktion ist sehr regelmäßige und jedenfalls die beste Darstellungsart dieser Verbindung. Das Kaliumbutylnitrit ist von schön gelber Farbe und krystallisiert je nach der Konzentration der Lösung in Tafeln oder langen Nadeln, welche sich durch Austrocknen zu breiten Lamellen vereinigen, seine Zusammensetzung

entspricht der Formel  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}, \text{O}_2\text{K}$ . Beim Erhitzen verbrennt es lebhaft mit schön violetter Flamme. Bei  $0^\circ$  löst sich 1 Tl. des Salzes in 40,30 Tln., bei  $20^\circ$  in 21,71 Tln. und bei  $40^\circ$  in 12,20 Tln. Wasser.

Das Silberbutylnitrit,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{Ag}$ , bildet schöne dunkelgelbe Blätter. Die freie butylsalpetrige Säure wird aus dem gelösten Kalisalze durch Zusatz sehr verdünnter Salpetersäure gewonnen. Sie bildet eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom spez. Gewichte 1,205 bei  $15^\circ$ , bezogen auf Wasser von  $4^\circ$ . Sie siedet bei  $197^\circ$  und erleidet dabei eine partielle Zersetzung. (C. r. 96. 1466–70. [21.\*] Mai.)

**Julius Mauthner**, *Notiz über das optische Drehungsvermögen des Leucins und Cystins*. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 222–26.)

**Nithack**, *Zur Kenntnis der Methylsulfonsäure*. Das Kaliumsalz derselben wird nach COLLMANN (LIEB. Ann. 148. 101) durch Einwirkung von Methyljodid auf neutralisiertes Kaliumsulfat im verschlossenen Rohre dargestellt. Außer den bis jetzt bekannten K-, Ba-, Pb-, Ag- und Cu-Salzen wurden noch untersucht: das Li-, Am-, Sr-, Ca-, Mg-Salz und das Chlorid. Versuche, Doppelverbindungen von methylsulfonsaurem Salz und neutralen Schwefelsäureäthern zu erzeugen, führten zu einem negativen Resultate. (LIEB. Ann. 218. 283–88.)

**A. Geuther**, *Über die Konstitution der Doppelverbindungen von Salzen der Sulfonsäuren mit neutralen Schwefelsäureäthern, und über die Konstitution der Sulfate, sowie über den Grund ihrer Dimorphie*. (LIEB. Ann. 218. 288–302.)

**D. Klein**, *Über Doppelsalze der Schleimsäure*. Der Vf. hat verschiedene Salze der Schleimsäure mit Alkalien und in Antimonoxyd, sowie mit Borsäure dargestellt. (C. r. 96. 1802–3. [18.\*] Juni.)

**W. Meyke**, *Über die Reinigung einer mit Eisen verunreinigten Citronensäure*. Dreimaliges Umkrystallisieren der unreinen Säure liefert, unter bedeutenden Verlusten (bis 40 p. c.), ein vollständig farbloses, geringe Mengen Eisen enthaltendes Präparat. Die Reinigung der Säure mittels Calciumcarbonat ergibt, selbst wenn eine vollständig eisenfreie Kreide zur Anwendung kommt, ein eisenhaltiges Präparat, da dieses Metall in Form des Eisenoxydes dem citronensauren Kalk beigemengt bleibt. Ebenfalls praktisch unbrauchbar ist die von KUHLMANN empfohlene Darstellungsmethode der Citronensäure, da, wie beim vorigen Versuche, das Eisen als Oxyd dem Bariumcitrat beigemengt bleibt und bei Zerlegung des letzteren durch Schwefelsäure die Lauge verunreinigt. Der Versuch, die Säure an Blei zu binden und das gebildete Bleicitrat durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen, scheiterte vollständig, da diese Verbindung beim Auswaschen mit Wasser zur Entfernung des essigsauren Eisens in ein lösliches und basisches Salz zerfällt. Der Versuch, die Säure durch Digestion mit Holzkohle, käuflicher Tierkohle und selbst bereiteter Blutkohle (dargestellt durch Verkohlen eines eingetrockneten Gemenges von 6 Tln. Blut und 2 Tln. gereinigter Pottasche und sorgfältiges Auswaschen des Produktes mit destilliertem Wasser) führte auch nur zu negativen Resultaten. (Pharm. Ztschr. f. Rufsl. 22. 297–300.)

**G. Chancel**, *Über die Darstellung von Propyljodid*. 127 g Jod, 60 g Propylalkohol und 10 g amorpher Phosphor werden in einen Literkolben gebracht, welchen man rasch mit einem Rückfluschkühler verbindet. Das Gemenge erhitzt sich bald zum Sieden. Um Verluste von Jodwasserstoff und Propylalkohol zu vermeiden, verbindet man das Ende des Rückfluschkühlers mit einer gebogenen Röhre, welche in ein Glas mit Propylalkohol taucht, der sich dadurch zum teil ätherifiziert. Sobald die Reaktion ruhiger geworden ist, erhitzt man eine Stunde lang und destilliert dann. Das Destillat wird mit Wasser versetzt und der Äther durch Dekantieren getrennt. Man entfärbt ihn durch Schütteln mit einer sehr verdünnten Alkalilösung, wäscht ihn mit Wasser, dekantiert von neuem, trocknet ihn durch Chlorcalcium, mit welchem man ihn 24 Stunden lang in Berührung läßt, und rektifiziert. Auf diese Weise erhielt Vf. 150 g reines Propyljodid, entsprechend 90 p. c. der theoretischen Menge.

Frisch bereitet ist das Propyljodid eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruche; siedet unter einem Drucke von 743 mm bei  $102^\circ$  (Quecksilber ganz in Dampf). Seine Dichte auf Wasser von  $4^\circ$  bezogen, beträgt 1,7838 bei  $0^\circ$ ; für eine Temperatur  $t$ , welche zwischen  $0^\circ$  und  $30^\circ$  liegt, entspricht die Dichte der Formel  $1,7838 - 0,00191t$ . Wie seine Homologen zersetzt sich dieser Äther nach einiger Zeit partiell unter Abscheidung von freiem Jod. (Bull. Par. 39. 648–49. Paris, Soc. Chim.)

**Emil Elsässer**, *Über die spezifischen Volume der Ester der Fettreihe*. Die Siedepunkte sämtlicher in dieser Arbeit untersuchten Ester, sowie die aus diesen Versuchen bestimmten spezifischen Gewichte bei den Siedepunkten, und die aus letzteren und den Molekulargewichten berechneten spezifischen Volume sind in den drei nächsten Tabellen übersichtlich zusammengestellt.



I. Tabelle der Siedepunkte bei 760 mm.

|          | Ameisen-<br>säure | Essig-<br>säure | Propion-<br>säure | Butter-<br>säure | Isobutter-<br>säure | Valerian-<br>säure |
|----------|-------------------|-----------------|-------------------|------------------|---------------------|--------------------|
| Methyl   | 32,3              | 57,5            | 79,9              | 102,3            | 92,3                | 116,7              |
| Äthyl    | 54,4              | 77,1            | 98,3              | 119,9            | 110,1               | 134,3              |
| Propyl   | 81,0              | 100,8           | 122,2             | 142,7            | 133,9               | 155,9              |
| Isobutyl | 97,9              | 116,3           | 136,8             | 156,9            | 146,6               | 168,7              |
| Amyl     | 123,3             |                 | 160,2             | 178,6            | 168,8               |                    |

II. Tabelle der spezifischen Gewichte bei den in Tabelle I. angeführten Siedepunkten.

|          | Ameisen-<br>säure | Essig-<br>säure | Propion-<br>säure | Butter-<br>säure | Isobutter-<br>säure | Valerian-<br>säure |
|----------|-------------------|-----------------|-------------------|------------------|---------------------|--------------------|
| Methyl   | 0,95196           | 0,88086         | 0,83680           | 0,80261          | 0,80397             | 0,77518            |
| Äthyl    | 0,86667           | 0,82673         | 0,79868           | 0,76940          | 0,77725             | 0,74764            |
| Propyl   | 0,82146           | 0,79439         | 0,77201           | 0,74569          | 0,74647             | 0,72740            |
| Isobutyl | 0,78287           | 0,77080         | 0,74424           | 0,71630          | 0,73281             | 0,70549            |
| Amyl     | 0,77027           |                 | 0,73646           | 0,71148          | 0,70662             |                    |

III. Tabelle der spezifischen Volume.

|          | Ameisen-<br>säure | Essig-<br>säure | Propion-<br>säure | Butter-<br>säure | Isobutter-<br>säure | Valerian-<br>säure |
|----------|-------------------|-----------------|-------------------|------------------|---------------------|--------------------|
| Methyl   | 62,84             | 83,77           | 104,86            | 126,75           | 126,54              | 149,60             |
| Äthyl    | 85,14             | 106,15          | 127,37            | 150,37           | 148,86              | 173,44             |
| Propyl   | 106,83            | 128,06          | 149,87            | 173,89           | 173,71              | 197,47             |
| Isobutyl | 129,95            | 150,10          | 174,23            | 200,53           | 196,01              | 223,40             |
| Amyl     | 150,21            |                 | 195,04            | 221,52           | 223,04              |                    |

Die folgende Tabelle enthält die von H. KOPP bestimmten Siedepunkte, spezifischen Gewichte bei 0° und spezifischen Volume bei den Siedepunkten der Ester in der I. Hauptkolumne. In der II. Hauptkolumne sind zur Vergleichung die von dem Vf. bestimmten Werte beigelegt:

I.

II.

|                   | Siedep. | Spez.<br>Gewicht | Spez.<br>Volum | Siedep. | Spez.<br>Gewicht | Spez.<br>Volum |
|-------------------|---------|------------------|----------------|---------|------------------|----------------|
| Ameisens. Methyl  | 33,4    | 0,99840          | 63,138         | 32,3    | 0,99839          | 62,84          |
| „ Äthyl           | 54,9    | 0,94474          | 84,738         | 54,4    | 0,93757          | 85,14          |
| Essigs. Methyl    | 56,3    | 0,95620          | 83,872         | 57,5    | 0,95774          | 83,77          |
| „ Äthyl           | 74,3    | 0,91046          | 107,44         | 77,1    | 0,92388          | 106,15         |
| Butters. Methyl   | 95,9    | 0,92098          | 126,26         | 92,3    | 0,91118          | 126,54         |
| „ Äthyl           | 114,8   | 0,90412          | 149,73         | 110,1   | 0,89036          | 148,86         |
| Valerians. Methyl | 116,2   | 0,90152          | 149,58         | 116,7   | 0,90065          | 149,60         |
| Propions. Äthyl   | 97,8    | 0,9231           | 125,8          | 98,3    | 0,9124           | 127,4          |
| Essigs. Butyl     | 112     | 0,9004           | 149,3          | 116,3   | 0,8921           | 150,1          |
| Ameisens. Amyl    | 112     | 0,8945           | 150,2          | 123,3   | 0,8944           | 150,2          |
| Valerians. Äthyl  | 131     | 0,8829           | 173,5          | 134,3   | 0,8851           | 173,4          |

Wie man sieht, stimmen die spezifischen Volume ziemlich gut miteinander überein, obschon in den Siedepunkten und spezifischen Gewichten manchmal ziemlich große Differenzen sind.

Was nun die Frage betrifft, ob sich das spezifische Volum ändere, wenn anstatt eines normalen Alkohols oder einer Säure die Isoverbindungen eintreten, so kann dieselbe auf grund obiger Untersuchungen nicht ganz verneint, sie kann aber auch nicht bejaht werden. Die spezifischen Volume von vier Estern der Isobuttersäure sind kleiner als die entsprechenden der normalen Buttersäureester, eins dagegen ist größer. Von den vier kleineren sind aber zwei den Estern der normalen Säure nahezu gleich. Die Unter-

schiede der beiden anderen sind aber nicht sehr groß. Ferner sind die spezifischen Volumes der Ester des Isobutylalkohols mit Ausnahme eines einzigen größer als die seiner Isomeren in den schrägen Reihen der Tabelle III. Die spezifischen Volumes der Amylalkoholester (Gärungsamylalkohol) scheinen dagegen etwas kleiner zu sein. Aus diesem Beobachtungsmateriale jedoch Schlussfolgerungen ziehen zu wollen, hält Vf. nicht für statthaft, da dasselbe viel zu klein ist. (LIEB. ANN. 218. 302—38.)

**F. E. Matthews**, Über einige Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Acetessigäther und substituierten Acetessigäthern. (Journ. Chem. Soc. 43. 200—7; C.-Bl. 1883. 263.)

**L. Claisen**, Über die Einwirkung von Aldehyden auf Ketone, Malonsäure und Acetessigäther. Versuche von CLAISEN und CLAPARÈDE (81. 358; 82. 71) haben gezeigt, daß bei Einwirkung von Aceton auf Benzaldehyd je nach den Bedingungen Mono- oder Dibenzalacetone,  $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ , und  $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , entsteht\*. Ebenso erhielten die Genannten aus Acetophenon Benzalacetophenon,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ , und aus Brenztraubensäure Benzalbrenztraubensäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{COOH}$ .

Diese Kondensationen, verbunden mit den Beobachtungen CHIOZZA's (LIEB. ANN. 180. 17) und SCHMIDT's (Ber. Chem. Ges. 13. 2342) über die Einwirkung von Benzaldehyd und Furfurol auf Acetaldehyd zeigen, daß in Aldehyden, Ketonen und Ketonensäuren solche Methylgruppen, welche direkt mit Carbonyl verbunden sind, ihren Wasserstoff leicht gegen den Benzal- (und Furfural-)rest austauschen. Das Gleiche gilt von den an Carbonyl gebundenen Methylengruppen, wie dies das analoge Verhalten des Propylaldehyds, Propiophenons und Normalbutyrons\*\* beweist, welche sich nach vorläufigen Versuchen bei Gegenwart von Salzsäure ebenfalls leicht mit Benzaldehyd verbinden. In andere (nicht von CO gebundene) Methylgruppen hingegen scheinen sich Aldehydreste nicht einführen zu lassen; Versuche, aus Crotonaldehyd und Benzaldehyd ein Kondensationsprodukt zu gewinnen, blieben gänzlich erfolglos, und ebenso fanden CL. u. CLAPARÈDE, daß Mesityloxyd:  $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ , obgleich es drei Methylgruppen enthält, mit Benzaldehyd

unter allen Bedingungen nur ein Monobenzalderivat:  $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}_6\text{H}_5$ , liefert. Bezüglich des Phorons wiesen sie nach, daß es sich gegen Benzaldehyd ebenso indifferent verhält wie der Crotonaldehyd, und sie schlossen daraus, daß dem Phoron nicht die BAEYER-KEKULÉ'sche Formel:  $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ , zukommt, sondern die symmetrische Formel:  $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ .

\* Statt der früher gebrauchten Bezeichnungen Benzyliden, Furfuryliden etc. bedient sich Vf. in der vorliegenden Arbeit der kürzeren: *Benzal*, *Furfural*, *Cuminal* etc., für die Radikale der Fettaldehyde wurden die üblichen Benennungen Äthyliden, Propyliden etc. beibehalten. Die im nachfolgenden gebrauchte Nomenklatur ist der von SCHIFF für die sogen. kondensierten Harnstoffe angewandten nachgebildet; sie drückt Bildungsweise und Konstitution dieser Verbindungen in genügend klarer Weise aus und gestattet eine einheitliche und übersichtliche Bezeichnung der meist kompliziert zusammengesetzten Produkte. Für die schon bekannten Aldehyd- und Acetonderivate hätte man alsdann die Namen:

|               |                           |
|---------------|---------------------------|
| Crotonaldehyd | = Äthylidenaldehyd        |
| Zimmtaldehyd  | = Benzalaldehyd           |
| Mesityloxyd   | = Isopropylidenacetone    |
| Phoron        | = Diisopropylidenacetone, |

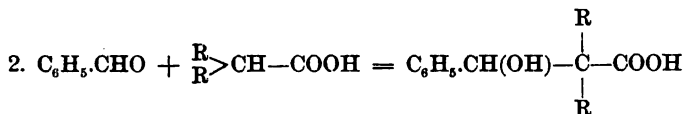
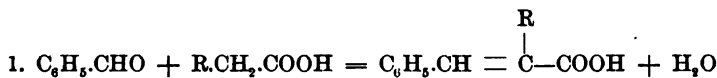
in gleicher Weise könnten auch die nach der PERKIN'schen Reaktion dargestellten Säuren benannt werden:

|                      |                                |
|----------------------|--------------------------------|
| Phenylakrylsäure     | = Benzallessigsäure            |
| Phenylcrotonsäure    | = $\alpha$ -Benzalpropionsäure |
| Phenylisocrotonsäure | = $\beta$ -Benzalpropionsäure  |
| Cumenylakrylsäure    | = Cuminallessigsäure etc.,     |

die von PERKIN gebrauchten Namen sind vieldeutig und umfassen eine Reihe von Isomeren, während die vom Vf. vorgeschlagenen die Konstitution klar und unzweideutig ausdrücken und sich zudem an die Bildungsweise dieser Säuren anschließen.

\*\* Butyron giebt bei der Behandlung mit Benzaldehyd und Salzsäure hauptsächlich Monobenzalbutyron.

Im allgemeinen scheinen also für die Kondensationen der Aldehyde und Ketone für sich und untereinander dieselben Gesetze zu gelten, wie für die Kondensationen der aromatischen Aldehyde mit Fettsäuren (PERKIN'sche Reaktion). Auch bei den Homologen der Essigsäure,  $R.CH_2.COOH$  und  $R > CH-COOH$ , ist es, wie die Arbeiten von BAEYER, FITTIG und CONRAD zeigen, allemal die dem Carboxyl benachbarte  $CH_2$ - oder  $CH$ -Gruppe, welche mit dem aromatischen Aldehyd in Reaktion tritt:



auf Säuren mit tertiären Radikalen (z. B. Trimethylessigsäure), wird sich also die PERKIN'sche Reaktion voraussichtlich nicht übertragen lassen.

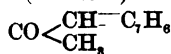
Zu wesentlich anderen Resultaten bezüglich der Verhältnisse zwischen Aceton und aromatischen Aldehyden gelangte SCHMIDT (Ber. Chem. Ges. 14. 1459), als er wässrige Alkalien auf Gemische von Aceton mit Benzaldehyd oder Furfurol einwirken liess. Nach ihm sollen sich unter solchen Bedingungen fünf Moleküle Benzaldehyd mit zwei Molekülen Aceton unter Austritt von vier Molekülen Wasser zu einem Körper,  $C_{41}H_{34}O_8$ , verbinden, während andererseits drei Moleküle Furfurol mit zwei Molekülen Aceton unter Eliminierung zweier Wassermoleküle zu einem Produkte,  $C_{21}H_{20}O_4$ , zusammentreten.

Vf. hat, zum teil in Gemeinschaft mit PONDER, die Versuche SCHMIDT's wiederholt und sich überzeugt, dass die Umsetzung ganz nach den nämlichen Gesetzen, nur glatter verläuft, wie bei Anwendung anderer Kondensationsmittel. Im wesentlichen nach seinen Angaben arbeitend, erhielt er in dem einen Falle fast nur *Monofurfuralaceton*, im anderen neben etwas Dibenzalaceton hauptsächlich *Monobenzalaceton*. Aber auch zur Darstellung der disubstituierten Acetone lässt sich diese Reaktion in vorzüglicher Weise verwerten, wenn man statt der wässrigen Lösung eine alkoholische anwendet; die Monoverbindung, welche sich aus der wässrigen Lösung sofort abscheidet und also der weiteren Einwirkung des Aldehyds entzogen wird, bleibt alsdann gelöst und wird, falls ein genügender Überschuss des Aldehyds vorhanden ist, nach und nach vollständig in die Diverbindung übergeführt. Gleichfalls gelingt es nach dieser Methode leicht, successive zwei verschiedene Aldehydreste in das Aceton einzuführen, also gemischte Derivate von der Formel:

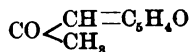
$CO < \begin{matrix} CH=CH.R \\ CH=CH.R' \end{matrix}$  darzustellen; ein Beispiel hierfür bietet das *Benzalfurfuralaceton*, welches ebenso leicht aus Benzalaceton und Furfurol, wie andererseits aus Furfuralaceton und Benzaldehyd gewonnen werden kann. Alle diese Umsetzungen vollziehen sich sehr leicht und glatt, schon bei gewöhnlicher Temperatur und in sehr verdünnter Lösung; die Ausbeute beträgt durchweg 80—90 p. c. der theoretischen, und die Reaktion kann mit Vorteil benutzt werden, um minimale Mengen von Aceton selbst in stark verdünnter Lösung mit Sicherheit nachzuweisen.

Auf die in solcher Weise (durch Einwirkung von Alkalien) dargestellten Acetonderivate wird Verf. in einer späteren Abhandlung zurückkommen. Bisher wurden folgende Verbindungen erhalten, welche teils den Mono-, teils den Diderivaten zugehörig, nach ihren ältesten Vertretern, dem Mesityloxyd und Phoron, als *Mesitone* und *Aldehydophorone* unterschieden werden könnten:

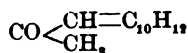
Monoderivate  
(Mesitylone):



Benzalacetone

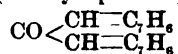


Furfuralacetone



Cuminalacetone

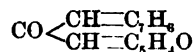
Diderivate  
(Aldehydophorone):



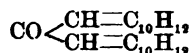
Dibenzalacetone



Difurfuralacetone



Benzalfurfuralacetone

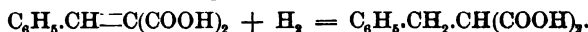


Dicuminalacetone.

Weiterhin wurde die Untersuchung noch auf den *Acetessigäther* und die *Malonsäure* ausgedehnt, die beide eine mit zwei Carbonylen verbundene Methylengruppe  $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}$  enthalten, und von denen man also erwarten durfte, daß sie sich noch erheblich leichter wie die Ketone und Fettsäuren mit Aldehyden verbinden würden. Letzteres ist denn auch in der That der Fall, und namentlich zeichnet sich der Acetessigäther durch die Leichtigkeit aus, womit er sich mit aromatischen wie auch mit aliphatischen Aldehyden zu Kondensationsprodukten:  $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CO} \\ | \\ \text{R}-\text{CH} \end{array} > \text{C}-\text{COOC}_6\text{H}_5$ , verbindet. In gleicher Weise vereinigt sich Malonsäure mit Benzaldehyd und Furfurol zu Dicarbonsäuren:

$\text{R}.\text{CH}=\text{C} < \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}$ ; zwischen Fettaldehyden hingegen und Malonsäure erfolgt die Umsetzung zum Teil noch in anderer Richtung und nach anderen Gesetzen, welche in der zweiten Abhandlung ausführlicher erörtert sind. (LIEB. Ann. 218. 121–28.)

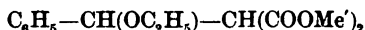
**L. Claisen** und **L. Crismer**, Über die *Einwirkung von Benzaldehyd auf Malonsäure und Malonsäureäther*. Wie CLAISEN (81. 358) mitgeteilt hat, wirkt Benzaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure leicht auf Malonsäureäther ein, indem sich unter Wasseraustritt *Benzalmalonsäureäther* (Benzilidenmalonsäureäther s. unten Note):  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}=\text{C} < \begin{array}{c} \text{COOC}_6\text{H}_5 \\ \text{COOC}_6\text{H}_5 \end{array}$  bildet. Inzwischen haben die Vff. diesen Äther etwas eingehender untersucht und aus ihm durch Verseifung die freie *Benzalmalonsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}=\text{C}(\text{COOH})_2$  (Zimmt- $\alpha$ -Carbonsäure), dargestellt. Diese Säure, der erste Vertreter solcher Dicarbonsäuren, welche zwei Carboxylgruppen an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom enthalten, ist relativ beständig; sie zeigt keine sonderliche Neigung, in Kohlensäure und Zimmtsäure zu zerfallen, und bildet daher gleich der Dicarbonditetracarbonsäure eine Ausnahme von dem CONRAD'schen Satze, daß mit dem Eintritte negativer Radikale in die Malonsäure die Tendenz zur Abspaltung von Kohlensäure erheblich zunimmt. Weit ausgesprochener ist ihre Neigung, sich unter Aufnahme von Wasser und Lösung der Kohlenstoffdoppelbindung in ihre Komponenten (Benzaldehyd und Malonsäure) zurück zu spalten. Durch Reduktion mittels zweiprozentigem Natriumamalga geht die Benzalmalonsäure in *Benzylmalonsäure* über nach der Gleichung:



Mit Brom verwandelt sich ihr Natriumsalz in das der *Monobromzimmtsäure*:



Durch Verseifung des Benzalmalonsäureäthers mit alkoholischem Kali und Umwandlung des entstandenen Kalisalzes in das Silbersalz wurde nicht benzalmalonsaures Silber, sondern ein Salz von der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Ag}_2$  (= benzalmalonsaures Silber + 1 Mol. Alkohol) erhalten. Die Säure dieses Salzes konnte bis jetzt nicht in reinem Zustande erhalten werden. Sie ist sehr unbeständig. Mehrmaliges Umkrystallisieren aus siedendem Wasser genügt, um sie größtenteils in Benzalmalonsäure überzuführen. Vollständig erfolgt diese Umwandlung bei längerem Erhitzen der trocknen Säure auf 110–120°. Diese Unbeständigkeit macht es sehr wahrscheinlich, daß den obigen Salzen die Formel:



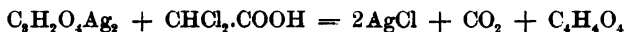
zukommt, daß sie also als Salze einer *Äthoxybenzylmalonsäure* aufzufassen sind.

Schließlich teilen die Vff. mit, daß Äthylmalonsäureäther und Benzaldehyd gar nicht aufeinander einwirken. (LIEB. Ann. 218. 129—44.)

**T. Komnenos**, Über die *Einwirkung von Fettaldehyden auf Malonsäure und Äthylmalonat*. Acetaldehyd und Malonsäure wirken derart aufeinander ein, daß sich *Oxalonsäure* (*Äthylidenessigsäure*) und eine zweibasische, der Oxalsäurereihe angehörige Säure,  $C_6H_4O_4$ , welche durch die weitere Untersuchung als *Äthylidendiessigsäure*, ( $\beta$ -Methylglutarsäure),  $CH_3-CH<\begin{smallmatrix} CH_3-COOH \\ CH_2-COOH \end{smallmatrix}$ , erkannt wurde, bilden. Dementsprechend erhält man bei der Einwirkung von Aldehyd auf *Äthylmalonsäureäther* neben dem *Äthylidenmalonsäureäther*,  $CH_3-CH=C(COOC_2H_5)_2$ , als zweites Kondensationsprodukt den *Äthylidendimalonsäureäther*,  $CH_3-CH<\begin{smallmatrix} CH(COOC_2H_5)_2 \\ CH(COOC_2H_5)_2 \end{smallmatrix}$ , dessen freie Säure durch Abspaltung von Kohlensäure leicht in *Äthylidendiessigsäure* übergeführt werden kann.

Durch Einwirkung von Propylaldehyd auf Malonsäure wurde *Propylidenessigsäure*,  $CH_3-CH_2-CH=CH-COOH$ , und *Propylidendiessigsäure* ( $\beta$ -Äthylglutarsäure:  $CH_3-CH_2-CH<\begin{smallmatrix} CH_2-COOH \\ CH_2-COOH \end{smallmatrix}$ ), erhalten.

Über das Verhalten der Malonsäure gegen Methylal, Chloral und Dichloressigsäure hat **C. M. Thompson** einige Versuche angestellt, welche folgendes ergaben: Methylal giebt mit Malonsäure unter langsamer Entwicklung von Kohlensäure einen zähflüssigen Sirup, aus dem keine krystallisierenden Salze gewonnen werden konnten. In den Destillationsprodukten konnte Akrylsäure nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden. Chloral und Malonsäureäther verbinden sich zu *Trichloräthylidenmalonsäureäther*,  $CCl_3-CH=C(COOC_2H_5)_2$ . Dichloressigsäure mit malonsaurem Silber giebt Fumarsäure, deren Bildung nach der Gleichung:



erfolgt. (LIEB. Ann. 218. 145—69.)

**L. Claisen** und **F. E. Matthews**, *Kondensationen des Acetessigäthers mit Aldehyden*. (LIEB. Ann. 218. 170—85; MATTHEW's Dissertat. Göttingen, C.-Bl. 1881. 358.)

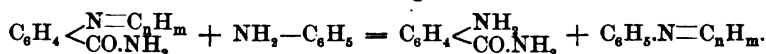
**Hugo Schiff**, Über *m-Amidobenzamid*. Gemengte Nitrobenzoesäuren werden nach der GRIES'schen Methode als Barytsalze getrennt und die Metasäure mit einer äquivalenten Menge von Phosphorchlorid behandelt. Nachdem das Produkt allmählich auf 140° erhitzt worden, um es vom größten Teile des Phosphoroxychlorides zu befreien, wurde es in dünnem Strahle und unter Umrühren in ziemlich starkes, abgekühltes, wässriges Ammoniak gegossen und nach einigen Stunden das krystallinische Nitrobenzamid abfiltriert. Mit Wasser gewaschen und daraus umkrystallisiert, wurde das Nitrobenzamid dann durch farbloses Schwefelammonium in Amidobenzamid übergeführt. Bei Anwendung von reiner Benzoesäure geben diese Operationen eine fast theoretische Ausbeute und sehr leicht zu reinigende Produkte. Aus Toluol dargestellte (chlorhaltige) Benzoesäure ergibt dagegen bedeutende Verluste, und es entstehen harzige Körper, welche die Reinigung ausserdem sehr erschweren. Die angegebene Darstellung des Nitrobenzamids ist auch derjenigen aus Nitrobenzoeäther bei weitem vorzuziehen. Letztere Methode liefert zwar sogleich ein sehr hübsches Produkt, aber in der Kälte nimmt die Reaktion längere Zeit in Anspruch, und in der Wärme erleidet man durch Bildung von Ammoniaksalz einen bedeutenden Verlust.

Die *Amidobenzamide*,  $NH_2-C_6H_4-CO-NH_2$ , enthalten zwei in ihren chemischen Funktionen wesentlich verschiedene Amidgruppen, und diese Verschiedenheit zeigt sich in sehr ausgesprochener Weise gegenüber Aldehydgruppen. Während die letzteren sehr leicht auf die im Benzolkerne angenommene Amidgruppe einwirken, greifen sie die Säureamidgruppe nur sehr schwierig an. Die in Wasser löslichen Aldehyde setzen sich bereits in verdünnter wässriger Lösung mit dem in Wasser gelösten Metaamidobenzamid um. In solcher Weise geben die Aldehyde der Essigsäure, der Buttersäure und der Valeriansäure sogleich oder nach wenigen Minuten farblose Verbindungen, welche sich als feine Pulver abscheiden und sich bei Luftzutritt gelb und zuletzt mehr oder weniger intensiv rot färben. Diese Derivate sind nur sehr wenig in Wasser, aber in jedem Verhältnisse in Alkohol löslich. Bei Oxydation mit chromsäurehaltiger Salpetersäure tritt eine schnell verschwindende violette Färbung auf. Während die Amidobenzamide bei Behandlung mit Furfurolösung jene prachtvoll gefärbten Derivate geben, wie sie Vf. früher mit aromatischen Amidosäuren erhalten hat, tritt diese Reaktion mit den eben erwähnten Aldehydderivaten des Amidobenzamids nicht mehr ein. Auch basische Eigenschaften fehlen gänzlich. Der Aldehydrest ist also in die basische Amidgruppe eingetreten, und die Verbindung hat demnach die Konstitution:  $CH_3.CH(NH.C_6H_4.CO.NH_2)_2$ . Werden diese Verbindungen

in geschlossenem Rohre mit den betreffenden Aldehyden auf 100–120° erhitzt, so erfolgt weitere Wasserabscheidung, indem die Aldehydreste nun in die Säureamidgruppe eintreten.

Weit besser charakterisierte Verbindungen erhält man mit aromatischen Aldehyden. Mit Salicylaldehyd wurde *o*-Oxybenzylamidobenzamid,  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} N' = CH' - C_6H_4 - OH \\ CO^s - NH_2 \end{smallmatrix} >$  in prachtvoll goldgelben, bei 168° schmelzenden Nadeln erhalten. In diese Verbindung konnten noch weitere Aldehydreste eingeführt werden, wenn die betreffenden Aldehyde bei hohen Temperaturen einwirkten, so z. B. wurde mit Benzaldehyd eine krystallisierte Verbindung von der Formel  $C_{35}H_{26}N_4O_3$  erhalten, welche beim Kochen mit Acetaldehyd direkt ein Molekül des letzteren aufnimmt. Mit Isatin verbindet sich das *m*-Amidobenzamid zu *Isatamidobenzamid*,  $NH_2 - CO.C_6H_4 - N = C < \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ CO \end{smallmatrix} > NH$ .

Werden die Verbindungen, welche das *m*-Amidobenzamid mit Aldehyden oder mit Helicin bildet, mit Anilin erwärmt, so tritt der Anilinrest ( $N.C_6H_5$ ) geradezu an den Aldehydrest, und es wird Amidobenzamid zurückgebildet:

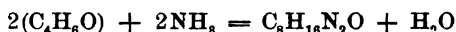


Das Anilin wirkt weder unter diesen Verhältnissen, noch direkt auf Amidobenzamid ein. Auch das Isatamidobenzamid wird durch Anilin in gleicher Weise, wenngleich etwas schwieriger, zersetzt.

Eine ganz ähnliche Umwandlung erfolgt auch beim Kochen von Anilin mit Phtalamidobenzamid:  $NH_2.CO - C_6H_4 - N < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > C_6H_4$ , wobei Phenylphtalimid gebildet wird.

Das Phtalamidobenzamid erhält man leicht durch Zusammenschmelzen von 6 Tln. Amidobenzamid mit 7 Tln. Phtalsäureanhydrid und Krystallisation aus kochendem Alkohol. Es schmilzt bei 240 bis 241°; es ist das Amid der von GABRIEL (Ber. Chem. Ges. 11. 2262) beschriebenen Phtalamidobenzoesäure. (LIEB. Ann. 218. 185–94.)

**Alph. Combes**, Über eine vom Crotonaldehyd derivierende Base. Leitet man in eine gesättigte ätherische Lösung von Crotonaldehyd, welche man auf –20° abkühlt, einen Strom trocknes Ammoniakgas, so findet beträchtliche Wärmeentwicklung statt, und die Temperatur steigt bis 0°. Lässt man die Lösung dann in gut verstopften Flaschen zwei bis drei Tage lang im Lichte stehen, so bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten: die untere ist zähe und bernsteingelb, die obere ist eine ätherische Lösung desselben Körpers. Wenn man jene destilliert, so giebt sie zuerst Wasser ab, und dann geht der Rest bei 200° im Vakuum über. Der Abdampfungsrückstand der ätherischen Lösung destilliert bei derselben Temperatur. Dieser Körper hat die Formel  $C_{15}H_{16}N_2O$  und ist nach der Gleichung:



entstanden. Er besitzt eine alkalische Reaktion, absorbiert rasch Wasser unter Entwicklung von Wärme und geht dabei in ein weißes krystallinisches Produkt über, welches auch leicht entsteht, sobald man Wasser zu der ätherischen Lösung setzt. Dieses in Wasser leicht lösliche Hydrat verbindet sich mit Salzsäure und giebt ein gut krystallisiertes Salz, welches mit Platinchlorid ein schönes gelbliches, krystallisierbares Doppelchlorid bildet. (C. r. 96. 1862–63. [25.\*] Juni.)

**Ch. Cloëz**, Über das Pentachloraceton. Diese von S. CLOËZ und PLANTAMOUR beschriebene Verbindung wurde dargestellt durch Einwirkung von Chlor auf Citronensäure bei 100° oder auf Aceton im Sonnenlichte. Das Pentachloraceton siedet bei 192° und giebt mit Ammoniak Dichloracetamid und Chloroform. Durch die Einwirkung von Chlor auf symmetrisches Dichloraceton im Sonnenlichte wurde ein bei 185° siedendes Pentachloraceton erhalten, welches mit Ammoniak Trichloracetamid und kein Chloroform giebt. Hieraus scheint hervorzugehen, daß die beiden Methylgruppen des Acetons,  $CH_3 - CO - CH_3$ , nicht dieselbe chemische Rolle spielen. (Bull. Par. 39. 626 und 636–41. Paris. Soc. Chim.)

**J. H. Gladstone und A. Tribe**, Einwirkung des Kupferzinkpaares auf Hydroxylamin. Das salzsaure Hydroxylamin wird hierbei unter Bildung von Ammoniak reduziert. (Chem. N. 47. 277. 15. [7.] Juni. London, Chem. Soc.)

# Über die Krystallisation, Beobachtungen und Folgerungen,

von

Dr. G. BRÜGELMANN.

(Zweite Mittheilung.)

Index am Schlusse.

(Fortsetzung.)

Berücksichtigt man zunächst die im Laboratorium erzeugten Stoffe, so ist es nur nötig, einen Blick in die Litteratur zu werfen, um dort Aussprüche zu finden, welche zeigen, daß das sogenannte Umkrystallisieren zum Zwecke der Reinigung einer Substanz durchaus nicht immer gelingen will, weiter aber solche, die direkt auf ein Zusammenkrystallisieren verschieden konstituierter Verbindungen hindeuten.

So sagen — alle hier angeführten Angaben beziehen sich auf die Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft zu Berlin —

A. W. HOFMANN und OTTO OLSHAUSEN, 3. 271: Man kann beide mit Aufopferung eines mittleren Mischproduktes — in reinem Zustande erhalten.

Dieselben, 3. 274: Allein die Analyse zeigte, daß diese Krystalle trotz ihrer Schönheit ein Gemenge sind.

O. WALLACH, 5. 251: Der neu entstandene Körper krystallisiert — — in prachtvollen Prismen. Die Krystalle sind gelblich gefärbt, und eine schwache Färbung haftet hartnäckig auch bei wiederholtem Umkrystallisieren an.

J. SCHREDER, 5. 573: Die Krystalle erfüllen als flimmernde Blättchen von ziemlicher Größe die ganze Flüssigkeit, sind aber auch nach öfterem Umkrystallisieren meist noch etwas rötlich gefärbt.

A. P. N. FRANCHIMONT, 5. 1050: Vielleicht krystallisiert sie (die Dibenzylidicarbonsäure) also mit Benzol zusammen.

SAGUMENNY, 5. 1102: Die vollkommenen gleichartigen Krystalle stellten somit keine reine Substanz dar.

TH. ZINCKE, 6. 119 und 120: Die erwähnten spießigen Krystalle sind dieselben, von denen W. DOER in diesen Berichten 5. 795 spricht; sie besaßen ganz den Habitus eines chemischen Individuums, schmolzen konstant bei 83—84° und änderten, abgesehen von der Größe und guten Ausbildung, ihre Form und ihre Eigenschaften durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Alkohol nicht. Gleich anfangs fiel mir jedoch bei diesem Umkrystallisieren auf, daß nach dem Auskrystallisieren der Spieße in der Mutterlauge eine nicht unerhebliche Menge Substanz gelöst blieb, welche sich bei längerem Stehen derselben abschied, aber durch Form und den weniger konstanten Schmelzpunkt so wesentlich von dem zuerst Krystallisierten verschieden war, daß ich auf den Gedanken kam, jene anscheinend einheitlichen Krystalle seien keine chemischen Individuen, sondern ein in bestimmter Form krystallisierendes Gemenge verschiedener Körper. Diese Ansicht hat sich im Verlaufe der Untersuchung als völlig richtig erwiesen; es ist mir nicht allein gelungen, die mehrfach erwähnten bei 83—84° schmelzenden Krystalle in zwei durch Schmelzpunkt, Krystallform und Löslichkeit verschiedene Kohlenwasserstoffe zu zerlegen, sondern ich habe jene Krystalle auch aus den reinen Kohlenwasserstoffen durch Lösen eines Gemisches derselben in heissem Alkohol beliebig wieder herstellen können. Es finden hier also ähnliche Verhältnisse statt, wie sie kürzlich von FITTIG und RAMSAY beim para- und isotoluyls. Calcium beobachtet worden sind. Die genannten Chemiker nahmen Isomorphismus für den Grund des von ihnen beobachteten Verhaltens an; ich lasse es dahin gestellt sein, ob hier dieselbe Erklärung zutreffen würde, da ich aus den reinen Kohlenwasserstoffen keine meßbaren Krystalle erhalten konnte; unmöglich scheint es mir nicht, daß auch bei nicht isomorphen Substanzen ein derartiges Zusammenkrystallisieren vorkommen kann. In welchen Verhältnissen dieses Zusammenkrystallisieren stattfindet, vermag ich nicht anzugeben, anscheinend sind dieselben wechselnd, doch sprechen verschiedene Beobachtungen dafür, daß der Kohlenwasserstoff I immer in überwiegender Menge vorhanden ist.

C. LIEBERMANN und AUG. DITTLER, 7. 242: — — doch enthalten unter der Lupe völlig rein erscheinende derbere Krystalle noch von der nadelförmigen Verbindung und umgekehrt.

LUDW. REMMERS, 7. 346: — — so entsteht unter allen Umständen neben viel Mono-, wenig Dibromacetanilid, deren Trennung durch Krystallisation nicht bewerkstelligt werden konnte, und endlich

E. v. GORUP-BESANEZ, 7. 565: Die teilweise sehr wohl ausgebildeten rhombischen Krystalle waren immer grünlichgelb gefärbt und gaben bei der Analyse und bei der Bestimmung des Schmelzpunktes Resultate, welche ganz unzweifelhaft auf eine Verunreinigung hinweisen.

Diese Beispiele, welche sich leicht vermehren ließen, genügen indessen vollkommen, um das zu zeigen, worauf es hier ankommt; namentlich sind es die eingehenderen, den fraglichen Punkt direkt berührenden Angaben ZINCKE's, welche ein hervorragendes Interesse verdienen.

Nach vorliegenden Untersuchungen kann man nun nicht mehr von einem Reinigen einer Substanz durch „Umkrystallisieren“, sondern nur *durch wiederholte Abscheidung*, sprechen. Die sich vielfach widerstreitenden Angaben verschiedener Chemiker, betreffs Darstellung desselben Körpers in reinem Zustande nämlich, in Verbindung mit dem Umstande, daß der letzte Ausgangspunkt hierzu oft im sogenannten Umkrystallisieren besteht, und daß bei verschiedener Temperatur dasselbe, dem neuen Fundamentalsatze zufolge, zu verschiedenen Resultaten führen muß, die weiter ebenso oft vorkommende Angabe, durch Umkrystallisieren sei eine Reinigung nicht erreichbar, und die endlich trotzdem bestehende Meinung, ganz allgemein sei das Vorhandensein einer Substanz in Krystallen an sich die die Reinheit am besten verbürgende und die zur analytischen Untersuchung geeignetste Form, diese sich widersprechenden Ansichten vermochten nur bei der Unkenntnis des maßgebenden Einflusses der Löslichkeits- und Abscheidungsverhältnisse auch für die Krystallisation zu bestehen. Die nunmehr geschehene Aufdeckung dieser Verhältnisse wird dazu führen, in ihnen allein das Entscheidende bei der Reinigung zu erblicken und in Beachtung dessen die Versuche zu leiten, während das gleichzeitige Auftreten der Substanz in Krystallen nur eine das Wesen der Sache nicht berührende Begleiterscheinung ist.

In der analytischen Chemie war man von jeher vorsichtiger in dieser Beziehung und liefs mit Recht als sicheres Kennzeichen für die vollkommene Trennung — von der Dialyse abgesehen — einzig und allein verschiedene Abscheidungsverhältnisse, gegründet auf die Fähigkeit der Körper, für sich oder mit anderen verbunden aus dem einen in den anderen der drei Aggregatzustände überzugehen, gelten, wie denn überall in der Natur eine scharfe stoffliche Trennung innerhalb eines Mediums,\* sobald chemisches Gleichgewicht in demselben vorhanden, ohne weiteres, sobald aber chemisches Gleichgewicht nicht, vielmehr chemische Differenz vorhanden, erst nach Ausgleich derselben, nur auf Grund der drei verschiedenen Aggregatzustände stattfindet.

O. LEHMANN (WIEDEMANN's Annal. 13. 506) hat zwar neuerdings die Ansicht geäußert, auf grund (mikro)krystallographischer Eigenschaften der Verbindungen werde sich „eine Art qualitative chemische Analyse, Krystallanalyse“, entwickeln lassen, und bereits eine große Anzahl von Verbindungen in dieser Richtung geprüft. So anziehend und wertvoll diese Dinge, rein krystallographisch betrachtet, auch sind, kann ich doch nicht umhin, im Hinblick auf die neugewonnenen, in dieser und der entsprechenden früheren Abhandlung mitgeteilte Ergebnisse, die Chemiker geradezu davor zu warnen, die krystallographische mit der chemischen Individualität zu identifizieren und sich etwa der schnelleren Erlangung von Resultaten wegen nur auf eine krystallographische Untersuchung zu verlassen; eine derartige Auffassung der Dinge kann zu den bedenklichsten Täuschungen führen, und nach wie vor bleibt das einzige sichere Mittel für die chemische Charakterisierung einer Substanz die Prüfung derselben durch wohlkontrollierte, genaue analytische Methoden. Niemals wird sich die Krystallographie der Beihilfe der analytischen Chemie entschlagen können, umgekehrt wird sich die Chemie aber davor zu hüten haben, in einem noch so schön entwickelten Krystall von der Form einer bereits bekannten reinen Verbindung von vornherein auch diese wirklich zu erblicken; daß dies für die Praxis des Lebens und für die Industrie ebenfalls in Betracht kommt, versteht sich von selbst.

Übrigens würde bereits vor der hier mitgeteilten Auffindung des alle Erscheinungen dieser Art beherrschenden Gesetzes die Zahl der Beispiele des kombinierten Krystallisierens ungleich konstituierter Verbindungen wohl viel größer angewachsen sein, als sie jetzt ist, wenn es nicht im Interesse der Chemiker läge, gerade solche Stoffe aufeinander

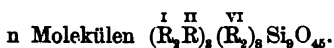
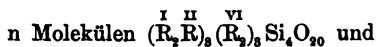
\* Bei der Dialyse sind bekanntlich zwei Medien zur Trennung erforderlich.



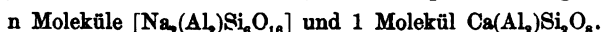
wirken zu lassen, welche sich den hier besprochenen Vorgängen entgegengesetzt verhalten: Der Chemiker sucht Trennung auf Grund chemischer Zersetzung und verschiedenen Verhaltens der Körper in den verschiedenen Aggregatzuständen, das Gegenteil also von dem, was hier verlangt wird; der Krystallograph aber beschäftigt sich so gut wie nicht mit der Darstellung neuer, sondern fast nur mit der Untersuchung schon fertiger Krystalle.

Es wäre sonderbar, wenn bei dem gekennzeichneten Verlaufe der Krystallisation nicht auch in der Natur sich vielfach kombinierte Krystalle aus chemisch ungleich konstituierten Verbindungen fänden, zumal bei der einst feurigflüssigen Beschaffenheit auch der Oberfläche unserer Erde die Gelegenheit zur Bildung solcher Krystalle in reichem Maße vorhanden gewesen sein muß. Obgleich dieselben auch nicht auf den ersten Blick zu Tage treten, so ist es doch leicht, eine Reihe von Erscheinungen in diesem Sinne zu deuten. Solche Beispiele betrachtete man, den früheren Ansichten nach, entweder als Ausnahmen von MITSCHERLICH's Regel, was indessen nur selten geschah, oder man bemühte sich, und dies fand fast immer statt, dem analytischen Resultat, welches entschieden auf Mischungen ungleich konstituierter Verbindungen hinwies, trotzdem in der Aufstellung der Formel eine solche Gestalt zu geben, als wenn es sich um einheitliche Verbindungen oder doch um Mischungen verschiedener derselben von angeblich chemisch gleicher Konstitution handele. Wie hierbei den Tatsachen der größte Zwang angethan wurde, das zeigt sich schon darin, daß es einerseits gleichwohl oft genug nicht gelingen wollte, Formeln zu finden, welche mit dem sonst eine chemische Formel charakterisierenden einfachen und durchsichtigen Gefüge in Einklang zu bringen sind, und daß andererseits selbst diese mühsam erdachten und seltsam verkläuselten Formeln immer noch nicht ersehen lassen, daß man es in den entsprechenden Fällen wirklich mit einheitlichen Verbindungen oder isomorphen Mischungen gleichkonstituierter Verbindungen zu thun hat.

Die Turmaline z. B. erklärt RAMMELSBERG\* trotz der mannigfaltigen Farbenabstufungen, sowie oft verschiedenen gefärbten Hülle und Kern desselben Krystalls (Hindeutung auf Mischung und Überwachsung also), für isomorphe Mischungen und insbesondere die „intensiv grünen“ Turmaline als solche aus:



Ähnlich verhält es sich bei anderen Mineralien und, was noch angeführt werden mag, bei den Feldspaten, zumal dem Oligoklas, bei dem folgende Formeln, ebenfalls nach RAMMELSBERG (s. die Note auf dieser Seite), die isomorphe Mischung erweisen sollen:



Ich halte dafür, daß hier gerade von einer Isomorphie im Sinne MITSCHERLICH's und seiner Nachfolger gar keine Rede sein kann, denn es wird doch, obwohl eine strenge Definition dessen, was man unter chemisch analog konstituiert zu verstehen hat (früher sollten diese Verbindungen eine „gleiche Anzahl auf gleiche Art verbundener Atome“ heute sollen sie eine gleiche Anzahl von Valenzen aufweisen) bis jetzt weder existiert, noch sobald erfolgen dürfte, der Begriff also sehr elastisch ist,\*\* niemand die Ansicht vertreten wollen, die eben gekennzeichneten, die intensiv grünen Turmaline und den, Oligoklas zusammensetzenden Glieder enthielten eine gleiche Anzahl von Atomen oder Valenzen.

Bei dem Festhalten an der direkten Abhängigkeit der Form von der chemischen Qualität und damit an der Isomorphie MITSCHERLICH's konnten nun trotz alledem Stimmen, welche die Möglichkeit eines Zusammenkrystallisierens atomistisch ungleich kon-

\* Die angeführten Turmalin- und Oligoklas-Formeln sind entnommen aus NAUMANN's Elem. d. Miner. 10. Aufl. von F. ZIRKEL, S. 502, bezw. 651.

\*\* Die Unklarheit des Begriffes fällt z. B. bei Betrachtung der Zusammensetzung gewisser krystallisierter Legierungen sofort auf, denn sie sind nach MITSCHERLICH, da sie aus isomorphen Mischungen von Molekülen aus je zwei Elementen bestehen, gleich konstituiert, was nicht der Fall, sobald die Zahl der Valenzen zu grunde gelegt wird. Beispiele: Zinn-Gold und Silber-Gold; auch sei nochmals an die Ammonium- und Cyanverbindungen erinnert, welche man mit den korrespondierenden Salzen des Natriums und Chlors als chemisch gleich konstituiert hingestellt hat, obwohl hier die Zahl der Atome oder Valenzen der sich vertretenden Teile weit auseinandergeht; man half sich aber damit, daß man das Ammonium und das Cyan zu den Elementen gleichwertigen Gruppen stempelte.

stituierter Verbindungen, oder, was im Grunde dasselbe, wie SCHEERER\* mit seiner „polymeren Isomorphie“, diejenige einer isomorphen Vertretung von „m Atomen durch n Atome“ gelten ließen, nicht zu Gehör kommen, weil ihnen für ihre Ansicht entweder nur wenige Beispiele oder aber, wie bei SCHEERER, nur Vermutungen und Spekulationen, nicht aber wie hier das beweisende Experiment mit künstlichen Verbindungen zur Verfügung stand. Man wird, nachdem dies jetzt erreicht, notwendig bei der Aufstellung von rationellen Mineralformeln, wo dies überhaupt möglich, wieder andere, und zwar SCHEERER's Gesichtspunkte zur Richtschnur nehmen müssen, zum mindesten aber in solchen Fällen vorsichtiger zu verfahren haben als bisher. Die bis jetzt konstruierten Formeln dieser Art können wenigstens einen Einblick in das Wesen der Sache, soweit es den durch vorliegende Untersuchungen gekennzeichneten Standpunkt betrifft, nicht eröffnen. (Schluß folgt.)

\*TH. SCHEERER, Isomorphismus und polymerer Isomorphismus, Braunschweig 1850, FR. VIEWEG & Sohn; es findet sich daselbst eine große Anzahl von Betrachtungen der verschiedensten Mineralformeln im angedeuteten Sinne SCHEERER's.

**Inhalt:** Bachmann, A., Aldehydäthylchlorid 481. — Brügelmann, G., Krystallisation, Beobachtungen und Folgerungen 493. — Chancel, G., Methode der Synthese alkylsalpetr. Säuren 484; Propyljodid 486. — Claisen, L., Einw. v. Aldehyden auf Ketone, Malonsäure und Acetessigäther 488. — Claisen, L., und L. Crismer, Einw. v. Benzaldehyd auf Malonsäure und Malonsäureäther 490. — Claisen, L., u. F. E. Matthews, Kondens. des Acetessigäthers mit Aldehyden 491. — Cloëz, Ch., Pentachloraceton 492. — Combes, A., Eine vom Crotonaldehyd derivierende Base 492. — Dieff, W., Bei Darstell. des Allyldimethylcarbinols als Nebenprod. erhaltene Substanz 489. — Elsässer, E., Spec. Volume der Ester der Fettreihe 486. — Geuther, A., Affinitätsgrößen des Kohlenstoffes 481; Konstit. der Doppelverb. von Salzen der Sulfonsäuren mit neutralen Schwefelsäureäthern, und über die Konstitution der Sulfate etc. 496. — Gladstone, J. H., und A. Tribe, Einwirk. des Kupferzinkpaares auf Hydroxylamin 492. — Henninger, A., Einw. v. Amelsens. auf Erythrit 484. — Klein, D., Doppelsalze der Schleimsäure 486. — Komnenos, T., Einwirk. von Fetaldehyden auf Malonsäure und Äthylmalonat 491. — Laatsch, H., Äthylidenoxychlorid 481. — Le Bel, J. A., Amylalkohol als Nebenprod. bei der Alkoholgärung 482. — Masson, O., Einwirk. von salpetr. Säure auf Glycerin 484. — Matthews, F. E., Kondensationsprod. von Aldehyden 488. — Mauthner, J., Optisches Drehungsverm. des Leucins und Cystins 486. — Meyke, W., Reing. einer mit Eisen verunreinigten Citronensäure 486. — Nikolsky, W., und A. Saytzeff, Ein aus Allylmethylcarbinol gewonn. Kohlenwasserstoff,  $C_{12}H_{20}$  483. — Nithack, Methylsulfonsäure 486. — Poetsch, W., Einw. v. Kohlenoxydgas auf ein Gemisch von Natriumacetat und Natriumsämylat 488. — Puchot, E., Butylen u. seine Derivate 482. — Reformatzky, S., Ein aus Allyldipropylcarbinol erhalt. Kohlenwasserstoff 483. — Sabanejeff, A., Siedepunkte der Äthan- u. Äthylhaloidverb. 482; Acetylenderivate 482. — Sabanejeff, A., und P. Dworkowitsch, Triäromäthylen 482. — Schiff, H., m-Amidobenzamid 491. — Thompson, C. M., Verh. der Malonsäure gegen Methylal, Chloral und Dichloressigsäure 491.

## ANZEIGEN.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg und Leipzig.

Die  
Chemie und Physiologie  
der  
Farbstoffe, Kohlehydrate  
und  
Proteinsubstanzen.

Ein Lehrbuch für Chemiker und Botaniker.

Von

Dr. Robert Sachsse.

Privatdocent der Agriculturchemie an der  
Universität Leipzig.

Mit 11 Holzschnitten gr. 8. 1877. geh. M. 7,20.

## Phytochemische Untersuchungen.

Herausgegeben von

Dr. Robert Sachsse,

Privatdocent der Agriculturchemie an der  
Universität Leipzig.

I. (Heft.)

gr. 8. 1880. geh. M. 4.—.

Inhalt: Sachsse, Chem. Untersuchungen über das Chlorophyll. — Über die Stärkeformel und über Stärkebestimmungen. — O. Kellner, Über einige chem. Vorgänge bei der Keimung. — Ernst Martin, Über die aus Kirschgummi entstehende Zuckerart. — H. v. Sandereleben, Über aus Tragant entstehenden Zucker. — Friedr. Heinrich, Über Bestimmung reduzierender Zucker neben Rohrzucker. — Über die Zersetzung stickstoffhaltiger Substanzen durch salpetrige Säure.

## Molybdän.

Konsumenten von Molybdänglanz wollen sich gefälligst wegen Ankaufes an Herrn J. M. Frøstrup in Christianssand (Norwegen) wenden. Größere Stücke, Blöcke bringe der Seltenheit wegen für Sammlungen in Erinnerung.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

AUG 27 1883

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

## Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 80 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

## REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

## Wochenbericht.

## 3. Anorganische Chemie.

**W. Spring**, *Bildung einiger Sulfide durch Druck, nebst Betrachtungen über die allotropischen Zustände des Phosphors und Kohlenstoffes*. In einer früheren Mitteilung (82. 380) hat der Vf. gezeigt, daß es möglich ist, Metalle allein durch Druck miteinander zu verbinden, so als wären dieselben zusammengeschmolzen. Die einzige Bedingung ist, daß der Druck eine hinreichende Stärke besitzt. Einige Substanzen verbinden sich schon bei 2000, andere erst bei 10 000 Atmosphären und mehr. In der vorliegenden Mitteilung beschreibt der Vf. die Resultate, welche er durch Kompression von Gemengen aus Schwefel und verschiedenen Metallen und Metalloiden erhalten hat. Bei den Metallen erhielt er immer positive Resultate; bei rotem Phosphor und Schwefel aber, sowie bei Kohlenstoff und Schwefel trat keine Verbindung ein.

Diese negativen Resultate scheinen ein besonderes Interesse zu besitzen. Der rote Phosphor besitzt ein größeres spezifisches Gewicht (1,96) als der weiße (1,82). Durch seine früheren Versuche hat der Vf. gezeigt, daß ein Körper, welcher verschiedene allotropische Zustände annehmen kann, durch Druck in denjenigen Zustand übergeführt wird, welcher dem größten spez. Gewichte entspricht. Es ist demnach unmöglich, den roten Phosphor durch Druck in weißen zu verwandeln. Andererseits ist bekannt, daß man Schwefel und roten Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur mischen kann, ohne daß sich beide miteinander verbinden; man muß die Temperatur bis auf 260°, d. h. bis auf denjenigen Punkt steigern, bei welchem der rote Phosphor in den weißen übergeht. Hieraus folgt, daß der rote Phosphor erst seinen Zustand ändern muß, wenn er sich mit Schwefel verbinden soll. Da sich nun durch den Druck diese Veränderung nicht erreichen läßt, so ist auch die Unmöglichkeit der Verbindung erklärt: der rote Phosphor erscheint wie ein Körper, der seine chemischen Fakultäten verloren hat. Die Verbindung eines Elementes mit sich selbst, d. h. die Polymerisation desselben hebt seine chemische Energie auf und macht ihn unfähig, gewisse Funktionen auszuüben.

Was den Kohlenstoff betrifft, so erlangt er die Fähigkeit, sich mit Schwefel zu verbinden, erst bei einer Temperatur, die nahe bei der Rotglühhitze liegt, was vielleicht auch auf eine Änderung des allotropischen Zustandes zurückzuführen ist. Die spezifische Wärme des Kohlenstoffes macht eine Ausnahme von dem DULONG-PETIT'schen Gesetze; sie würde normal sein, wenn das Atomgewicht des Kohlenstoffes größer wäre. Nun hat ROSE gefunden, daß bei etwa 500° die spezifische Wärme jenem Gesetze entspricht. Der Kohlenstoff würde also bei dieser Temperatur eine Depolymerisation erleiden. Dasselbe könnte auch der Fall sein beim Übergange des Kohlenstoffes in organische Verbindungen, in welchen derselbe dann vielleicht in einem vierten allotropischen Zustande enthalten wäre. Man kann noch einen Schritt weiter gehen, nämlich zu den organisierten Verbindungen, und annehmen, daß der Kohlenstoff darin sich noch in einem anderen, fünften, allotropischen Zustande befindet. Diese Zustände würden durch das Auftreten von neuen Eigenschaften und Verbindungsformen charakterisiert sein, welche ihren Ausdruck in den lebenden Wesen finden. Mit anderen Worten: ein Kohlenstoffderivat, welches ein Teil

eines lebenden Körpers werden soll, müßte zuvor in seinen Atomen eine ähnliche Umwandlung erleiden, wie der amorphe Kohlenstoff, wenn er in eine organische Verbindung eintreten soll. Im Sinne dieser Erwägungen wäre die organische Chemie nichts anderes, als eine erste Form der Ertötung der biologischen Chemie, sowie der freie Kohlenstoff nichts anderes als der Leichnam des organischen ist. (Bull. Par. 39. 641—47. Paris. Soc. Chim.)

**V. H. Velej**, Über die Zersetzung des Ammoniumnitrates durch Hitze. Der Vf. hat die Stärke der Gasentwicklung bei der Zersetzung des Ammoniumnitrates bei konstanter Temperatur genau gemessen und ist zu folgenden Resultaten gekommen. Die Stärke der Zersetzung in Stickoxydul und Wasser ist nicht allein von der Menge des Salzes, sondern auch von dem Gehalte desselben an freier Salpetersäure abhängig. Wird die Reaktion alkalisch gemacht, so nimmt die Zersetzung in dem Maße, wie die freie Säure zunimmt, an Stärke zu; es tritt dann ein Maximum in der Gasentwicklung ein, sobald das Verhältnis der freien Säure am größten geworden ist; hierauf wird die Zersetzung wieder langsamer in dem Maße, wie die freie Säure abnimmt. Ein Überschuß von Ammoniak hebt die Zersetzung vollständig auf, selbst wenn man die Temperatur um 50 oder 60° über die normale Zersetzungstemperatur steigert. Ist die Reaktion des Salzes vom Beginn der Zersetzung an sauer, so nimmt die Schnelligkeit der Zersetzung ab, wie die Säure abnimmt. Wenn man das Salz 13—16 Stunden lang erhitzt, so wird die Zersetzung konstant. (Chem. N. 47. 303.)

**H. Hager**, Über Ammoniumarseniat. Saures und neutrales Ammoniumarseniat bilden sehr feste Verbindungen, welche selbst bei 450° C. nicht in Arsensäure und Ammon zerlegt werden können, während alle übrigen Ammoniumsalze entweder schon weit unter dieser Temperatur verflüchtigt oder, wenn die Säure eine fixe ist, zersetzt werden. Wenn man das käufliche Wismutsubnitrat, welches Vf. bisher immer arseniathaltig angetroffen hat, mit der zehnfachen Menge Ätzammon schüttelt und erwärmt, dann filtriert, so erhält man eine Flüssigkeit, welche neben freiem Ammon Ammoniumnitrat und Ammoniumarseniat enthält.

Wenn man von dem Filtrate einen bis zwei Tropfen auf einem Objektglase so eindampft, daß der Rückstand im federbartähnlichen Krystallgefüge zurückbleibt, und dann unter Hin- und Herbewegen über dem Cylinder einer brennenden Petrollampe stärker und stärker erhitzt, so verdampft das Ammoniumnitrat, aber das Ammoniumarseniat verharrt in seiner Krystallform, welche nach dem Erkalten des Glases unter dem Mikroskop, oft auch mit der Lupe erkennen kann. Erhitzt man selbst bis zu 500° C., so konservieren sich diese Krystalle, deren Partikel zwar geschmolzen sind, aber in der Richtung der Krystallfäden geordnet bleiben. Da sie aber zum Teil in dieser Hitze eine Zersetzung unter Abscheidung von Arsen erleiden, so ist auch ihre Farblosigkeit in Gelb oder Braun übergegangen.

Es ist diese Festigkeit der Verbindung zwischen Arsensäure und Ammon etwas sehr Auffallendes.

Hierzu sei erwähnt, daß auch eine Verbindung der *Arsenigsäure* mit Ammonium existiert, selbst Krystalle bildet, welche aber schon an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur in Arsenigsäure und Ammon zerfallen, also ohne Beständigkeit sind. (Pharm. Centralh. 24. 300.)

**H. Le Chatelier**, Über das Brennen des Gipses. Der gebrannte Gips schließt immer noch eine gewisse, nahezu konstante Wassermenge ein, welche etwa 7 p. c. beträgt. Es schien von Interesse, zu untersuchen, in welchem Zustande sich dieses Wasser befindet. Dies kann durch Bestimmung der Dissociationsspannungen geschehen. DEBRAY hat gezeigt, daß die verschiedenen Hydrate eines Salzes durch verschiedene Dissociationsspannungen charakterisiert sind, welche um so größer sind, je größer die Menge des gebundenen Wassers ist. Hieraus folgt, daß die Zersetzungstemperaturen der verschiedenen Hydrate bei gegebenem Drucke, z. B. bei einer Atmosphäre, verschieden sind. Eine Untersuchung des Gipses nach dieser Richtung hat gezeigt, daß sich seine Zersetzung in zwei verschiedenen Zeiten vollzieht.

10 g gepulverter Gips wurden in einer Glasröhre in ein Paraffinbad gebracht, welches man allmählich erhitze, so daß ein in den Gips tauchendes Thermometer von 20 zu 20° längere Zeit konstant blieb. Die durch dieses Thermometer angezeigten Temperaturen wurden von fünf zu fünf Minuten notiert und daraus eine Kurve konstruiert, deren Abscissen die Zeiten, und deren Ordinaten die Temperaturen waren. Man konnte sich auf den ersten Blick überzeugen, daß diese Kurve zwei horizontale Teile hatte: Nachdem die Temperatur zuerst auf 110° gestiegen war, stieg sie langsamer von 110—120°, blieb lange Zeit zwischen 120 und 130° stationär und nahm bei 130° abermals eine aufsteigende Richtung an. Eine zweite Periode des Stillstandes zeigte sich zwischen 160 und 170°. Diese beiden Perioden entsprechen einer Wärmeabsorption, veranlaßt durch die Beseitigung von

Krystallwasser. Sie deuten auf die Existenz zweier Hydrate mit verschiedenen Zersetzungstemperaturen hin. Um die Zusammensetzung des intermediären Hydrates zu bestimmen, erhitze der Vf. 10 g Gips auf 155°. Der Wasserverlust betrug:

|              |         |   |   |   |   |   |   |        |
|--------------|---------|---|---|---|---|---|---|--------|
| nach 0 Stdn. | 15 Min. | . | . | . | . | . | . | 0,66 g |
| " 0 "        | 30 "    | . | . | . | . | . | . | 1,36 " |
| " 0 "        | 45 "    | . | . | . | . | . | . | 1,52 " |
| " 1 "        | 10 "    | . | . | . | . | . | . | 1,56 " |
| " 1 "        | 15 "    | . | . | . | . | . | . | 1,56 " |

Der Gewichtsverlust bei 155° nähert sich also einer bestimmten Grenze von 1,56 g, welche genau 1,5 Äq. HO für 1 Äq.  $\text{CaO}, \text{SO}_3$  entspricht. Dieselbe Probe wurde dann auf 200° erhitzt, und die Gewichtsverluste betrugen:

|              |         |   |   |   |   |   |   |        |
|--------------|---------|---|---|---|---|---|---|--------|
| nach 0 Stdn. | 00 Min. | . | . | . | . | . | . | 1,56 g |
| " 0 "        | 15 "    | . | . | . | . | . | . | 1,78 " |
| " 0 "        | 30 "    | . | . | . | . | . | . | 1,98 " |
| " 0 "        | 45 "    | . | . | . | . | . | . | 1,98 " |
| " 1 "        | 00 "    | . | . | . | . | . | . | 2,08 " |

Dieser Verlust von 2,08 g entspricht 2 Äq. HO für 1 Äq.  $\text{CaO}, \text{SO}_3$ , d. h. bei 200° verliert der Gips sein Wasser vollständig.

Diese Versuche zeigen also, daß wenigstens ein niedrigeres Hydrat des Gipses besteht, dem die Formel  $\text{SO}_3\text{CaO}, 0,5 \text{HO}$  zukommt, und dessen Wassergehalt 6,2 p. c. beträgt. Der käufliche Gips, welcher 7 p. c. Wasser enthält, besteht fast ausschließlich aus diesem Hydrat. Die Existenz eines solchen ist im Jahre 1848 von JOHNSTON (Amer. Journ. of Sc. 2. 112) nachgewiesen worden. Dieser hatte gezeigt, daß die aus Gips bestehenden Inkrustationen in Schiffskesseln genau 0,5 HO enthalten; dieselben besitzen also die Zusammensetzung des gebrannten Gipses und müßten demnach in Berührung mit Wasser erhärten; dies geschieht auch in der That, wie sich Vf. überzeugt hat. Werden solche Dampfkesselinkrustationen fein zerrieben und mit Wasser angerührt, so erhärten sie nach drei bis vier Tagen. Diese Erhärtung erfolgt allerdings viel langsamer, als bei gebranntem Gips, doch ist dies jedenfalls eine Folge der physikalischen Verschiedenheit beider Zustände. Der gebrannte Gips ist porös und bietet dem Wasser eine große Berührungsfläche dar; der Kesselstein ist kompakt und gestattet nur an seiner Oberfläche eine Berührung des Wassers; die Schnelligkeit des Erhärtens wird aber offenbar proportional der Berührungsfläche sein.

Die Bildung eines intermediären Hydrates beim Brennen des Gipses giebt auch Rechenschaft von einigen älteren Beobachtungen, die bisher schwer zu erklären waren. LAVOISIER (Oeuvres complètes 3. 122) bemerkt, daß beim Brennen des Gipses die Destillation des Wassers nach dem dritten Viertel der Operation sich verlangsamt, doch erwähnt er dies nur beiläufig, ohne daraus eine Schlusfolgerung zu ziehen. KRAUT (GMELIN-KRAUT's Handbuch der Chemie 1. 397) studierte die Dissociation des Gipses bei 100° und fand, daß sie zwischen 2 mm und 128 mm Quecksilber variieren könne. Die obigen Versuchsergebnisse zeigen, daß diese letzteren Zahlen sich bald auf Gips, bald auf das Hydrat mit 0,5 HO beziehen.

Der Vf. hat gleichfalls einige Messungen der Dissociationsspannung dieser Hydrate begonnen, doch ist er dabei auf ähnliche Anomalien gestoßen, wie JOULIN bei der Zersetzung der Carbonate. Vf. setzt seine Untersuchungen noch fort und wird darauf zurückkommen. (C. r. 98. 1668—71. [4.\*] Juni.)

**H. Lescœur**, Über die Hydrate des Baryts. Das Bariumoxyd besitzt eine große Affinität zum Wasser; seine Hydratation geht bekanntlich unter einer bedeutenden Wärmeentwicklung von statten. Das Monohydrat,  $\text{BaO}, \text{HO}$ , welches sich zuerst bildet, wird durch die Wärme nicht zersetzt. Man kennt ferner das Dihydrat  $\text{BaO}, 2\text{HO}$ . Die Autoren nehmen an, daß diese Verbindung ihr Krystallwasser erst nahe bei Rotglühhitze verliert. Das krystallisierte Produkt, welches man durch Konzentration und Abkühlung der wässrigen Lösung erhält, enthält etwas weniger als die Hälfte seines Gewichtes Wasser (BERZELIUS), was einem Hydrat mit 9 Äq. Wasser entspricht. FILHOL giebt ihm die Formel  $\text{BaO}, 8\text{HO}$ ; BECKMANN und andere Chemiker schreiben  $\text{BaO}, 9\text{HO}$ , ROSE und NOAD adoptieren die Formel  $\text{BaO}, 10\text{HO}$ . Endlich, wenn die Krystallisation bei niedriger Temperatur erfolgt, so soll noch ein Hydrat mit 17 Äq. Wasser entstehen.

Der Vf. hat den Gegenstand von neuem untersucht, indem er die Dissociationsspannung des Baryts in verschiedenen Hydratationszuständen untersuchte. Auf diese Weise muß es nach den Versuchen von DEBRAY, TROOST und ISAMBERT leicht sein, mit Ge-

naugkeit die verschiedenen Verbindungen des Baryts mit Wasser zu charakterisieren. Folgendes sind die Resultate bei 100°:

|                                           |     |                                    |
|-------------------------------------------|-----|------------------------------------|
| BaO + 136HO (vollkommen flüssiges System) | . . | 747 mm                             |
| + 39                                      | "   | 723 "                              |
| + 16                                      | "   | 688 "                              |
| + 8,5 (teilweise festes System)           | . . | 627 "                              |
| + 5,8                                     | "   | 578 "                              |
| + 4,33                                    | "   | 522 "                              |
| + 3,46                                    | "   | 518 "                              |
| + 3,15                                    | "   | 529 "                              |
| + 2,72 (vollkommen festes System)         | . . | 520 "                              |
| + 2,27                                    | "   | 502 "                              |
| + 2,05                                    | "   | 43 "                               |
| + 1,82                                    | "   | 45 "                               |
| + 1,60                                    | "   | 43 "                               |
| + 1,28                                    | "   | 45 "                               |
| + 1,09                                    | "   | (Spannung sehr<br>klein oder Null. |

Man sieht aus diesen Versuchen, daß bei 100° zwei vollkommen bestimmte Hydrate existieren. Das Monohydrat  $\text{BaO},\text{HO}$  ist durch eine Dissociationsspannung, welche fast gleich Null ist, charakterisiert. Das Dihydrat  $\text{BaO},2\text{HO}$  besitzt bei 100° eine Dissociationsspannung von etwa 45 mm. Letzteres ist also im Widerspruche mit der allgemeinen Annahme fähig, sich schon unter Rotglühhitze zu zersetzen. In der That verwandelt sich das Dihydrat  $\text{BaO},2\text{HO}$ , wenn man es im Vakuum auf 100° erhitzt, in die Verbindung  $\text{BaO},\text{HO}$ . Weiter ergibt sich aus der obigen Tabelle die Existenz eines dritten wasserreicheren Hydrates, denn das System  $\text{BaO} + 8,5\text{HO}$  und die wasserärmeren Systeme bewirken im Vakuum bei 100° rasch eine Spannung von ungefähr 522 mm, aber nach einer Periode des Stillstandes beginnt die Quecksilbersäule sehr langsam zu sinken. Selbst von der Zusammensetzung  $\text{BaO} + 4,33\text{HO}$  an behält das System noch die Spannung 520 mm.

Der Vf. hat diese Resultate durch die Existenz eines dritten Hydrates, welches mehr als 4,33 Äq. Wasser enthält und bei 100° partiell zersetzbar ist, interpretiert. Die Bildung einer gewissen Menge des Hydrates  $\text{BaO},2\text{HO}$  würde diesem Stabilität erteilen.

Um diese Hypothese zu verifizieren, hat er die Versuche bei einer niedrigeren Temperatur wiederholt, indem er den Apparat in Holzgeistdampf erwärmte, dessen Temperatur ungefähr 73° beträgt. Unter diesen Bedingungen zeigt die progressive Entwässerung des Systemes genau fünf Perioden:

1. Eine Periode, welche durch die Existenz einer homogenen Lösung und durch Spannungen charakterisiert ist, die der Maximalspannung des Wasserdampfes nahe stehen.

2. Eine Periode, bei welcher reichliche Krystalle sich bilden. Das System ist nicht mehr homogen. Es zeigt eine Spannung von 230 mm bei 72,5°. Diese Periode beginnt nahe bei dem Momente, wo das System die Zusammensetzung  $\text{BaO} + 39\text{HO}$  hat, und endigt genau, wenn die Zusammensetzung  $\text{BaO} + 9\text{HO}$  erreicht ist; sie entspricht offenbar der Krystallisation. Die beobachtete Spannung ist die Maximalspannung der gesättigten Lösung des Barythydrates.

3. Wenn das Produkt vollständig in eine feste pulverförmige Masse umgewandelt ist, d. h. in dem Augenblicke, in welchem das System die Zusammensetzung  $\text{BaO} + 9\text{HO}$  zeigt, so nimmt die Spannung rasch ab und sinkt bei 74° auf 160 mm. In dieser Höhe hält sie sich, bis durch progressive Entwässerung das System die Zusammensetzung  $\text{BaO} + 2\text{HO}$  angenommen hat. Diese Periode entspricht also dem Hydrate  $\text{BaO},9\text{HO}$ .

4. Eine vierte Periode ist durch eine Spannung von ungefähr 14 mm bei 77° charakterisiert. Sie entspricht dem Hydrate  $\text{BaO},2\text{HO}$ .

5. Endlich existiert noch eine letzte Periode für das Hydrat  $\text{BaO},\text{HO}$ , bei der die Spannung fast gleich Null ist.

Hieraus ergibt sich, daß das Bariumoxyd mit Wasser ein Monohydrat,  $\text{BaO},\text{HO}$ , ein Dihydrat,  $\text{BaO},2\text{HO}$ , und ein Hydrat,  $\text{BaO},9\text{HO}$ , giebt, und daß bei 75° kein anderes Hydrat von beständiger Zusammensetzung existiert. Diese Verbindungen besitzen zwischen 13,5 und 100° folgende Dissociationsspannungen:

|       | BaO,9HO            | BaO,2HO | BaO,HO                 |
|-------|--------------------|---------|------------------------|
| 13,5° | 4,5 mm weniger als | 1 mm    | unwahrnehmbar          |
| 20    | 5 oder 6           | "       | "                      |
| 35,5  | 20,5               | "       | "                      |
| 58    | 84                 | "       | "                      |
| 70    | 174                | "       | "                      |
| 74,5  | 213                | "       | "                      |
| 77    | "                  | 14      | "                      |
| 100   | 520?               | 45      | Null oder sehr gering. |

(C. r. 96. 1578—81. [28.\*] Mai.)

**E. J. Maumené**, Über die *Hydrate des Baryts*. Der Vf. teilt Versuche mit, aus denen er schließt, daß es drei Barythydrate mit 8,5HO, resp. 1,214HO und 2,83HO giebt. (C. r. 96. 1730—31. [11.\*] Juni.)

**F. S. Humpidge**, Erwiderung auf die Note von REYNOLDS (S. 471) über das *Atomgewicht des Berylliums*. (Chem. N. 47. 297. 29. Juni.)

**Eug. Demarcay**, Über das *Thoriumsulfat*. NILSON (82. 772) nimmt in Übereinstimmung mit den meisten Chemikern an, daß die Löslichkeit des Thoriumsulfates mit der Temperatur abnimmt, indem er sich dabei auf die leichte Löslichkeit des Salzes in kaltem Wasser und dessen fast vollständige Ausfällung beim Sieden stützt. Da aber das Anhydrid bei Gegenwart von Wasser verschiedene Hydrate bildet, so sind es allein diese, von deren Löslichkeit die Rede sein kann. Eine verdünnte und neutrale Lösung des Sulfates ( $\frac{1}{2}$  p. m.) trübt sich beim Erwärmen, und bei 100° scheidet sich ein flockiges basisches Salz aus; es genügt ein Zusatz von 0,1 g Schwefelsäure auf den Liter, um die Bildung dieses Salzes zu verhindern. Diese Dissociation, welche bei gewöhnlicher Temperatur kaum wahrnehmbar ist, wird beim Erwärmen sehr merklich. Der Vf. hat die Analyse des betreffenden Salzes noch nicht vollendet. Auf konzentrierte Lösungen wirkt warmes Wasser anders ein. Das Sulfat mit 9H<sub>2</sub>O, gemischt mit dem 10—15 fachen Gewicht Wasser, wandelt sich bei 60° in eine faserige Masse um und wird bei 100° nach 24—48 Stunden zu einem pulvrigen Niederschlag, welcher sich beim Abkühlen nicht wieder löst. Das so gebildete basische Salz hat die Formel 3[Th(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O + Th(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 0,2H<sub>2</sub>O]. Die in Lösung gebliebene Menge des Sulfates ist äußerst gering und beträgt kaum 0,1—0,2 p. c.

Die Löslichkeit der Hydrate ist sehr verschieden, auch bilden sich leicht übersättigte Lösungen mit Ausnahme des Hydrates mit 9H<sub>2</sub>O, dessen Löslichkeit regelmäÙig mit der Temperatur wächst. 100 g Lösung enthalten von diesem Salz bei 0° 1,2, bei 10° 1,4, bei 20° 1,7, bei 30° 2,5, bei 40° 3,8, bei 50° 6,4 und bei 54° 8—9 g Salz. Über 55° besitzt das Thoriumsulfat eine sehr bedeutende Löslichkeit, aber es läÙt sich daraus keine gesättigte Lösung bilden, ohne daß sie sich trübt und faseriges Hydrat absetzt; bei 60° ist diese Umwandlung sehr rasch.

Die übrigen Hydrate des Thoriumsulfats sind viel weniger bekannt. Der Vf. hat nur das mit 4H<sub>2</sub>O genauer untersucht, welches bereits von CHYDENIUS erhalten wurde und sehr wahrscheinlich identisch mit dem Hydrat mit 4 $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O von DELAFONTAINE ist. Er erhielt dieses Salz sehr rein und von constanter Zusammensetzung, indem er eine Lösung des Hydrates mit 9H<sub>2</sub>O mit 5 prozentiger verdünnter Schwefelsäure längere Zeit auf 100° erwärmte. 100 g der Lösung enthalten bei 17° 8,6, bei 35° 4,3, bei 55° 1,9, bei 75° 1,3, bei 95° 0,7 und bei 100° 0,3 g Salz, doch will der Vf. diese Zahlen nicht für absolut richtig erklären.

So unvollständig diese Resultate auch sind, so scheinen sie doch zu zeigen, daß die Lösung des Thoriumsulfates bei einer bestimmten Temperatur eine bestimmte Menge bestimmter Hydrate enthält. Das Verhältnis dieser verschiedenen Hydrate wird durch ein von der Temperatur abhängiges mobiles Gleichgewicht geregelt, und hieraus erklärt sich die abnehmende Löslichkeit gewisser Salze (C. r. 96. 1859—62. [25.\*] Juni).

**Lecoq de Boisbandran**, *Abscheidung des Galliums*: Trennung von Iridium, Ruthenium, Osmium und Selen (C. r. 96. 1696—98. [11.\*] Juni und 1838—40. [25.\*] Juni).

**A. Gawalowski**, *Darstellung dampfförmiger Übermangansäure als Vorlesungsversuch, ex tempore*. Übergießt man  $\frac{1}{2}$  g krystallisiertes Kaliumhyper-manganat mit 30—50 ccm destilliertem Wasser und fügt nun — ohne die Lösung der Krystalle abzuwarten — vorsichtig englische, höchst konzentrierte Schwefelsäure zu, so entwickeln sich massenhaft dunkelrote Dämpfe von Übermangansäure. Dieser Vorgang ist an und für sich nicht neu, doch nahm man allgemein an, daß diese Dampfentwicklung (sobald Erhitzen über 40° C. eintritt) von Explosion, unter Feuererscheinung, begleitet ist.

Trotzdem bei obigem Versuche die Temperatur des Gemenges immer höher als 40° ist, habe ich, trotz Außerachtlassung jeder Vorsorge für eine gleichzeitige Kühlung des

Gemisches, niemals obige, nicht ganz ungefährliche Entzündung riskiert. Die Reaktion verläuft im Gegenteile höchst glatt und kann ohne alle Bedenken vor einem beliebigen Auditorium ausgeführt werden, wenn man sich nachstehender Anordnung fügt. Das Salz wird in ein flaches Abdampfschälchen von Glas eingewogen, darüber ein gläserner Spitztrichter, dessen Ablaufrohr abgeschnitten ist, gestülpt, in dessen oberer Oeffnung ein zweiter kleiner Trichter, zum Eingießen und Zurückhalten der Dämpfe bestimmt, steckt. Man gießt nun zu dem Mangansalze das angegebene Quantum kaltes Wasser, und zwar direkt in das Schälchen, sodann allmählich ca. 2—2½ ccm Schwefelsäure. Die roten Dämpfe treten sofort auf, sind weithin sichtbar, kondensieren sich teilweise an den oberen Teilen des Spitztrichters zu roten Tropfen von Übermangansäure, welche allmählich — als Beweis von deren rascher Zersetzung — in trüblich braune Farbe übergehen.

Das Abdampfschälchen faßte 80—100 ccm; für größere Quanta Kaliumpermanganat wählt man selbstredend auch eine geräumigere Schale und einen höheren Trichter. (Briefl. Mitteil. i.

**Odin T. Christensen**, *Beiträge zur Kenntnis der Oxyde des Mangans*. (Journ. pr. Chem. 28. 1—37.)

**A. Ditte**, *Über einige Eigenschaften der Sulfide, Selenide und Telluride des Zinns*. Der Vf. beschreibt die Darstellung und Eigenschaften folgender Verbindungen:  $\text{SnS}$ ,  $\text{SnSe}$  und  $\text{SnTe}$ . (C. r. 96. 1790—93. [18.\*] Juni.)

**P. Schottländer**, *Beiträge zur Kenntnis der Goldverbindungen*. (Lieb. Ann. 217. 312—80.)

**S. M. Jörgensen**, *Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen*. I. Über die Chloropurpureorhodiumsalze.

Chloropurpureorhodiumchlorid,  $\text{Cl}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \text{Cl}$

Chloropurpureorhodiumsiliciumfluorid,  $\text{Cl}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 2\text{SiF}_6$

Chloropurpureorhodiumplatinchlorid,  $\text{Cl}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 2\text{PtCl}_6$

Chloropurpureorhodiumsulfate:

a. saures:  $2\text{Cl} \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 2\text{SO}_4, 3\text{H}_2\text{SO}_4$

b. normales:  $\text{Cl}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 2\text{SO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$

Chloropurpureorhodiumcarbonat,  $\text{Cl}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 2\text{CO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ .

II. Über die Bromopurpureorhodiumsalze.

Bromopurpureorhodiumbromid,  $\text{Br}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \text{Br}$

Bromopurpureorhodiumnitrat,  $\text{Br}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 4\text{NO}_3$

Bromopurpureorhodiumsiliciumfluorid,  $\text{Br}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 2\text{SiF}_6$

Bromopurpureorhodiumplatinbromid,  $\text{Br}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 2\text{PtBr}_6$ .

III. Über die Jodopurpureorhodiumsalze.

Jodopurpureorhodiumjodid,  $\text{J}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \text{J}$

Jodopurpureorhodiumchlorid,  $\text{J}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \text{Cl}$

Jodopurpureorhodiumnitrat,  $\text{J}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 4\text{NO}_3$

Jodopurpureorhodiumsiliciumfluorid,  $\text{J}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 2\text{SiF}_6$

Jodopurpureorhodiumplatinjodid,  $\text{J}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 2\text{PtJ}_6$ .

Jodopurpureorhodiumsulfate:

a. gewässertes normales:  $\text{J}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$

b. wasserfreies normales:  $\text{J}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 2\text{SO}_4$ .

IV. Über Dichlortetrapyridinrhodiumsalze.

Dichlortetrapyridinrhodiumchlorid,  $\text{Cl}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 8\text{C}_5\text{H}_5\text{N}] \text{Cl}_2$

Dichloronitrat,  $\text{Cl}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 8\text{C}_5\text{H}_5\text{N}] \cdot 2\text{NO}_3$

Dichlorobromid,  $\text{Cl}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 8\text{C}_5\text{H}_5\text{N}] \text{Br}_2$

Dichlorosulfat,  $\text{Cl}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 8\text{C}_5\text{H}_5\text{N}] \cdot \text{SO}_4$

Dichlortetrapyridinrhodiumplatinchlorid,  $\text{Cl}_2 \cdot [\text{Rh}_2, 8\text{C}_5\text{H}_5\text{N}] \cdot \text{PtCl}_6$ .

V. Vorläufige Versuche über das Atomgewicht des Rhodiums. Diesen Versuchen zufolge glaubt der Vf., sicher annehmen zu dürfen, daß die Zahl 103 für das Atomgewicht des Rhodiumatoms der Wahrheit sehr nahe kommt. (Journ. pr. Chem. 27. 433—89.)

**G. André**, *Über einige Doppelsalze des Bleies*. Ausser den früher (S. 213) beschriebenen hat der Vf. noch folgende dargestellt:

$\text{PbCl} \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{HO}$

$2\text{PbCl} \cdot \text{PbO} \cdot 2\text{HO}$

$7\text{PbBr} \cdot 6\text{NH}_4\text{Br} \cdot 7\text{HO}$

$4\text{PbCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 6\text{HO}$

$\text{PbCl} \cdot \text{PbO} \cdot \text{HO}$

$2\text{PbBr} \cdot 7\text{NH}_4\text{Br} \cdot 3\text{HO}$

$\text{PbBr} \cdot 3\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{HO}$

$\text{PbBr} \cdot \text{PbO} \cdot \text{HO}$ .

(C. r. 96. 1502—4. [21.\*] Mai.)



**J. H. Gladstone und A. Tribe**, Über die *reduzierende Wirkung von Bleischwamm*. Bleischwamm, welcher völlig frei von okkludiertem Wasserstoff ist, reduziert Nitrate und Nitrite unter Bildung von Ammoniak. Auf eine wässrige Lösung von Kaliumchlorat ist er ohne Einfluss. Nach Zusatz von 1 p. c. Schwefelsäure aber findet eine geringe Reduktion zu Chlorid statt. (Chem. N. 47. 277. 15. [7.] Juni. London, Chem. Soc.)

**A. Levallois**, *Einwirkung von Bleisulfid auf die metallischen Chloride*. Die Arbeit von St. MEUNIER (77. 358) hat den Vf. zu folgenden Versuchen veranlaßt.

Wenn man in einem Mörser frischgefälltes Bleisulfid oder auch pulverisierten Bleiglanz mit Quecksilberchlorid, welches mit Wasser oder Alkohol angefeuchtet ist, verreibt, so entwickelt sich eine beträchtliche Wärmemenge. Ein Teil der Masse wird weiß, und es kann sich dabei Quecksilberchlorid verflüchtigen. Erhitzt man gelinde in einem Sandbade, so wird das Ganze sofort weiß. Das Produkt hinterläßt nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol ein weißes, amorphes, durch Wasser zersetzbares Pulver, welches in konzentrierter Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung löslich ist. Dieser Körper ist selbst in trockenem Zustand sehr veränderlich im Licht und schwärzt sich rasch. Die Zusammensetzung entspricht der Formel  $3\text{PbS}, 4\text{HgCl}$ .

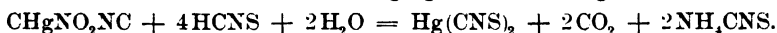
Wird Zinkchlorid in einer Schale mit Bleisulfid gemischt, so löst sich letzteres bei etwa 200°. Ist das Zinkchlorid in großem Überschufs, so erhält man eine weiße, porzellanartige zerfließliche Masse. Nach dem Entfernen des überschüssigen Chlorids durch Auswaschen mit Alkohol bleibt ein weißes Pulver, welches in Wasser zuerst gelb und dann schwarz wird. Diese Veränderung tritt auch schon ein, wenn der Alkohol nur 1 p. c. Wasser enthält. Die Zusammensetzung des Produktes ist  $\text{PbS}, \text{ZnCl}$ . Setzt man dem geschmolzenen Gemenge von Zinkchlorid und Bleisulfid neue Quantitäten des letzteren zu, so erhält man gelbe und zuletzt schwarze Produkte, welche weder an Alkohol, noch an Wasser etwas abgeben.

Eine andere Methode zur Darstellung solcher Verbindungen besteht darin, daß man das Sulfid mit den Metallchloriden bei Gegenwart von Wasser in geschlossenen Röhren auf 160° erhitzt. Der Vf. hat in dieser Weise die Chloride folgender Metalle auf Bleichlorid einwirken lassen: Magnesium, Aluminium, Zink, Eisen, Silber, Quecksilber, Zinn, Antimon, Gold, Platin. Alle reagierten rasch auf das Bleisulfid. Es treten aber hierbei entweder Verbindungen oder Wechselzersetzungen ein. Die Untersuchung ist noch im Gange. Bis jetzt hat sich folgendes ergeben: Silberchlorid und Quecksilberchlorid geben Bleichlorid und Silbersulfid, resp. Quecksilbersulfid. Platinchlorid wurde bei einem Versuch entfärbt, bei einem anderen gab es schöne gelbe Nadeln. Die Chloride von Zink, Eisen, Zinn und Antimon gaben reichliche Krystallisationen, in denen man weder die ursprünglichen Substanzen, noch die durch deren Wechselzersetzung entstehenden Verbindungen erkennen konnte.

Übrigens wirken auch andere Metallsalze in ähnlicher Weise auf das Bleisulfid ein. Der Vf. erhielt mit Silbernitrat und Bleiglanz bei Gegenwart von Wasser in geschlossenen Röhren Bleinitrat und Silbersulfid. (C. r. 96. 1666—68. [4\*.] Juni).

**Ehrenberg**, *Zur Kenntnis des Knallquecksilbers*. Die im Folgenden mitgeteilten Versuche schliessen sich an die von CARSTANJEN und dem Vf. veröffentlichten (82. 345) an.

Wässrige Rhodanwasserstoffsäure wirkt nicht in gleicher Weise wie Salzsäure (unter Bildung von salzsaurem Hydroxylamin) auf Knallquecksilber ein, sondern es entsteht neben Rhodanquecksilber Rhodanammonium unter Abspaltung des gesamten Kohlenstoffs vom Knallquecksilber als Kohlensäure. Der Vorgang wird durch folgende Formel erläutert:



Aus dem Rohprodukt erhält man zunächst Doppelverbindungen von Rhodanammon mit Rhodanquecksilber von ähnlicher Zusammensetzung, wie die von FLEISCHER (LIEB. Ann. 179. 230) beobachteten Körper. Nach Entfernen des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff resultiert nur Rhodanammonium.

Rhodanammonium und Rhodankalium zersetzen das Knallquecksilber in gleicher Weise, wie die Chloralkalien. Fulminursäures Salz und Rhodanquecksilber entstehen, welche sich zunächst in Gestalt von Doppelverbindungen ausscheiden, während der Überschufs der leicht löslichen Rhodanalkalien in der Mutterlauge zurückbleibt.

Erhitzt man Knallquecksilber mit Schwefeläthyl unter Zusatz von Wasser oder Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 100° und kocht das Produkt mit Wasser aus, so erhält man Schwefelquecksilber, fulminursäures Quecksilber und fulminursäures Ammon.

Schwefelkohlenstoff, unter gleichen Verhältnissen mit Knallquecksilber eingeschlossen, liefert ebenfalls Schwefelquecksilber und fulminursäures Ammon.

Bei absolutem Fernhalten von Wasser erhält man andere Produkte, so daß anzunehmen ist, das fulminursäure Ammon sei ein durch die Wirkung des Wassers entstehendes Zersetzungsprodukt.

Vf. wird über die Details der Arbeit berichten nach Klarstellung dieser Vorgänge, sowie nach Beendigung der Untersuchung über die Einwirkung von Alkylchloriden und Säurechloriden auf Knallquecksilber, wobei, wie er glaubt, alkylsubstituierte Hydroxylamine und Hydroxamsäuren gebildet werden. (Journ. prakt. Chem. **28**. 56).

**S. U. Pickering**, Über ein *basisches Ammoniumkupfersulfat*. Als Nachtrag zu seiner letzten Publikation (S. 380) teilt der Vf. mit, daß aus einer nahezu gesättigten Lösung von Ammoniumkupfersulfat ein Niederschlag von der Zusammensetzung  $4\text{CuO}$ ,  $5\text{SO}_3$ ,  $16\text{NH}_3$  erhalten wurde. Wird eine solche Lösung mit wenig Wasser verdünnt, so erhält man einen blaviolettten Niederschlag von  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . (Chem. N. **47**. 277. 15. [7.] Juni. London, Chem. Soc.)

**J. Löwe**, Über *Kupferoxydhydrat*. SOXHLET hatte in seiner Arbeit über das Verhalten der Zuckerarten zu Kupfer- und Quecksilberlösungen (**80**. 245) bemerkt, daß das nach den Angaben des Vf's. bereitete Kupferoxydhydrat nur wenig Beständigkeit besitzt und unter Wasserabgabe einer freiwilligen Zersetzung unterliegt. Der Vf. stellt dies in Abrede und führt als Beweis dafür an, daß ein von ihm dargestelltes, jetzt 13 Jahre altes, in einem verschlossenen Gefäße aufbewahrtes Präparat vollständig unverändert geblieben ist, sowohl im Aussehen, als auch in der Zusammensetzung. Ob ein minder gut ausgewaschenes Präparat, welchem noch Anteile von fixem Alkali oder Ammoniak anhaften, eine geringere Beständigkeit zeigt, oder ob andere Momente bei der Darstellung seine schnellere Zersetzung herbeiführen, kann er zur Zeit nicht entscheiden. (Ztschr. anal. Chem. **22**. 220—22.)

**Debray**, Über die *Löslichkeit von Kupfersulfid in alkalischen Sulfomolybdaten*. Löst man 20 g Ammoniummolybdat in etwas ammoniakalischem Wasser und 14 g Kupfersulfat desgleichen und mischt beide Lösungen, so daß das Volum der Lösung etwa 150 ccm beträgt, so erhält man auf Zusatz eines gleichen Volums Ammoniumsulfhydrat einen Niederschlag, der sich augenblicklich mit dunkelroter Farbe wieder löst. Beim Sieden bleibt die Flüssigkeit zuerst klar, dann bildet sich plötzlich ein reichlicher Niederschlag eines Ammoniumkupfersulfomolybdates, welches in Wasser mit roter Farbe etwas löslich ist. (C. r. **96**. 1616—17.)

**Daniel Klein**, Über ein *neues Bariumborowolframat*. Wenn man eine siedende konzentrierte Lösung von Natriumparawolframat mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  seines Gewichtes Borsäure versetzt, so erhält man nach einer Reihe von Krystallisationen eine sehr dichte Mutterlauge, welche mit einer überschüssigen, heißen, konzentrierten Lösung von Chlorbarium versetzt, ein in orthorhombischen Prismen krystallisierendes Salz abscheidet. Dasselbe ist wahrscheinlich ein Borodeciwolframat von der Formel  $10\text{WoO}_3 \cdot 2\text{WoOP}_2\text{O}_3 + 20\text{Aq}$ . (Bull. Par. **39**. 581—82.)

**E. Reyer**, *Die Kupferlegierungen, ihre Darstellung und Verwendung bei den Völkern des Altertums*. 1. Einleitung: Geologie und Auffindung der Metalle. 2. Charakteristik der Kupferlegierungen. 3. Verwertung der Legierungen. Metallguß. 4. Die Hartbronze der alten Völker. 5. Anhang: Übersicht der von den alten Völkern verwerteten Mischmetalle. (Arch. f. Anthropologie **14**. 357—72.)

## 5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

**C. Schotten**, Über die *flüchtigen Säuren des Pferdeharns und das Verhalten der flüchtigen Fettsäuren im Organismus*. Vor mehr als 30 Jahren hat STÄDELER (LIEB. Ann. **77**. 17) die flüchtigen Bestandteile des Kuhharns untersucht und darin unter anderem die *Damalursäure*,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ , und die *Damolsäure* gefunden. BULIGINSKY wies darin auch Essigsäure und Ameisensäure nach. Der Vf. fand unter den flüchtigen Säuren des Pferdeharns Ameisensäure, Essigsäure und Fettsäuren mit hohem Kohlenstoffgehalte, welche er nicht isolierte, von denen er aber nach der Analyse der Silbersalze behaupten kann, daß sie bis zu Säuren mit mindestens acht Atomen Kohlenstoff hinaufgehen; außerdem fand er die durch Zersetzung der Hippursäure entstandene Benzoesäure, nicht aber Damalur- und Damolsäure. Beide sind wahrscheinlich nur Gemenge verschiedener Fettsäuren mit Benzoesäure, und es scheint kein Grund vorzuliegen, unter den flüchtigen Säuren des Pferdeharns ungesättigte Fettsäuren anzunehmen. Hiernach ist es wohl das richtigste, die Namen Damalursäure und Damolsäure zu streichen.

Daß auch der normale Harn der Fleischfresser flüchtige Fettsäuren enthält, ist leicht nachzuweisen, wenn man den Harn der Menschen oder Hunde mit Schwefelsäure ansäuert und destilliert. THUDICHUM fand Ameisensäure und Essigsäure, BULIGINSKY Ameisensäure, SALKOWSKI Propionsäure. Alle Forscher sind der Ansicht, daß auch höhere Fettsäuren darin vorkommen. Der Vf. hat einige Bestimmungen ausgeführt, um zu ermitteln, wieviel flüchtige Fettsäuren der normale Hundeharn ungefähr enthält, und wie sich die verschiedenen Fettsäuren in bezug auf ihre Beständigkeit im Organismus unter-

scheiden. Als Mittelwert fand er in frischem Hundeharn von zwei Tagen 0,246 g Essigsäure, welche jedenfalls den größten Teil der flüchtigen Säuren ausmacht. Dies ist jedenfalls nur ein Minimalwert. Vf. hat dann die Säuren von der Capronsäure bis herab zur Ameisensäure in Quantitäten von 10 bis 20 g pro Tag in Form ihrer Natronsalze verfüttert und ist zu dem Resultate gekommen, daß nach Fütterung mit Capronsäure, Valeriansäure und den beiden Buttersäuren die Menge der flüchtigen Fettsäuren im Harn nur ganz wenig vermehrt ist. Eine entschiedene Vermehrung war aber nach Fütterung von Essigsäure und in noch höherem Grade von Ameisensäure zu beobachten. Diese beiden Säuren erweisen sich also im Organismus beständiger, als die kohlenstoffreicheren, vollkommen im Einklange mit den Beobachtungen, daß die flüchtigen Säuren des normalen Harns vorwiegend Essigsäure und Ameisensäure sind. (Ztschr. physiol. Chemie 7. 375—83.)

**E. Baumann**, *Zur Kenntnis der aromatischen Substanzen des Tierkörpers*. Die Entstehung des Phenols und derjenigen Abkömmlinge vom Phenol, welche bis jetzt unter den Zersetzungsprodukten des Eiweifs oder als Bestandteile des Tierkörpers aufgefunden worden sind, p-Kresol, p-Oxyphenylessigsäure und Hydroparacumarsäure, läßt sich, wie frühere Untersuchungen von BRIEGER, von WEYL und von dem Vf. gelehrt haben, in sehr einfacher Weise vom Tyrosin, das unter bestimmten Bedingungen mehr oder weniger vollständig in die genannten Körper übergeführt werden kann, ableiten. Dagegen ist die Bildungsweise des bei der Fäulnis von Eiweifs auftretenden Indols noch wenig aufgeklärt. Es steht zur Zeit nur soviel fest, daß es kein direktes Spaltungsprodukt des Eiweifs ist, denn Eiweißlösungen, welche mit Pankreas ca. einen halben Tag lang digeriert wurden, gaben an alkoholhaltigen Äther eine Substanz ab, welche ihrerseits bei der Fäulnis als weiteres Zersetzungsprodukt Indol liefert. Diese Indol bildende Substanz selbst ist aber bis jetzt nicht weiter bekannt.

Es ist die Vermutung ausgesprochen worden, daß das Tyrosin eventuell ein noch nicht bekanntes *Tyrosin der Orthoreihe* die Muttersubstanz des Indols sei. Ein solches ist aber bis jetzt unter den Spaltungsprodukten der Eiweißkörper noch nicht aufgefunden worden. Dagegen haben SCHULZE und BARBIERI (Ber. Chem. Ges. 14. 1785) bei der Keimung gewisser Pflanzen eine bis dahin nicht bekannte *Phenylamidopropionsäure* aufgefunden.

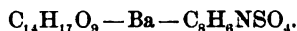
Der Vf. hat mit einer von SCHULZE ihm überlassenen Quantität dieser Säure Versuche angestellt, um dadurch die Frage, ob bei der Fäulnis derselben Indol gebildet werde, zu entscheiden. Das Resultat war ein negatives; doch wurde unter den Fäulnisprodukten (durch Kloakenschlamm) *Phenylessigsäure* nachgewiesen. Hiernach ist die *Phenylamidopropionsäure* als die Muttersubstanz der Phenylessigsäure, welche E. und H. SALKOWSKI unter den Fäulnisprodukten aufgefunden haben, aufzufassen. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 282—92.)

**E. und H. Salkowski**, *Über die Entstehung der Homologen der Benzoesäure bei der Fäulnis*. Die Vff. halten die Frage nach der Abstammung der Phenylessigsäure, welche bei der Fäulnis des Eiweifs entsteht, durch die von BAUMANN (siehe den vor. Artikel) bewirkte Umwandlung der Phenylamidopropionsäure von SCHULZE und BARBIERI in Phenylessigsäure noch nicht für erledigt, da sie gefunden haben, daß auch aus völlig reinem Tyrosin bei der Fäulnis eine nicht unerhebliche Menge Hydrozimmtsäure entsteht. Die Hydrozimmtsäure kann also aus dem Tyrosin durch Reduktion hervorgehen. Dies ist wohl der erste Fall einer Reduktion der Hydroxylgruppe in einem Phenolderivat durch Fäulnis (also wohl durch nascerenden Wasserstoff). Daß die Tyrosingruppe des Eiweifs bei der Fäulnis derselben Umwandlung unterliegt, ist a priori wahrscheinlich. Es sprechen dafür aber auch Fäulnisversuche mit Leim und mit möglichst von der Tyrosingruppe befreitem Eiweifs: in beiden Fällen bilden sich nur sehr geringe Mengen nicht hydroxylierter Säuren. Dabei wollen die Vff. nicht in Abrede stellen, daß ein Teil der nicht hydroxylierten aromatischen Säuren auch aus Phenylamidosäuren hervorgehen kann. BAUMANN'S Ausspruch bezieht sich allerdings nur auf die Phenylessigsäure, es ist aber nach den beim Eiweifs gemachten Erfahrungen wahrscheinlich, daß es von äußeren Umständen, namentlich von der Dauer der Fäulnis abhängt, ob Phenylessigsäure oder Phenylpropionsäure auftritt: die Quelle der beiden Säuren ist jedenfalls dieselbe. Wahrscheinlich kann auch das Tyrosin unter anderen Verhältnissen Phenylessigsäure liefern, gerade so, wie aus dem Tyrosin nach BAUMANN selbst bei langer Dauer der Fäulnis Oxyphenylessigsäure entsteht. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 450—59.)

**Georg Hoppe-Seyler**, *Beiträge zur Kenntnis der Indigo bildenden Substanzen im Harn und des künstlichen Diabetes mellitus*. Der Vf. hat Fütterungsversuche mit o-Nitrophenylpropionsäure an Hunden und Kaninchen ausgeführt. Bei Kaninchen findet sich im Harn schon nach wenig Stunden eine bedeutende Menge Indigo bildender Substanz. Zugleich wird die Menge der Ätherschwefelsäure bedeutend vermehrt; dabei enthielt der

Harn nie Eiweiß und Zucker; er nahm, wie nach Eingabe von aromatischen Substanzen eine etwas dunklere Färbung an und besaß einen spezifischen aromatischen Geruch. Auch Injektionsversuche wurden gemacht; dabei zeigte sich Eiweiß im Harn, und in dem Spektralapparate konnte Oxyhämoglobin nachgewiesen werden; mit der JAFFE'schen Reaktion trat aber eine ziemlich bedeutende Indigoreaktion auf.

Bei Hunden war die Wirkung eine andere, die Fütterungsversuche ergaben neben der Vermehrung der Indoxylschwefelsäure viel Eiweiß und Zucker. Der Vf. bespricht weiter diese bei Hunden beobachtete, nach der Eingabe von o-Nitrophenylpropionsäure eintretende Glykosurie, sowie das verschiedene Verhalten von Hunden und Kaninchen der genannten Säure gegenüber, und beschreibt die Darstellung der im Harn nach o-Nitrophenylpropionsäurefütterung auftretenden indigobildenden *Indoxylschwefelsäure* aus dem Harn. Weiter zeigte er, daß die reine Indoxylschwefelsäure eine ähnliche Doppelverbindung mit Chinäthonsäure eingeht, als die in der Mitteilung von KOSSEL über die gepaarten Schwefelsäuren beschriebene. Das Barytsalz derselben hat die Zusammensetzung:



Es entsteht, wenn man die mit Chlorbarium versetzte Lösung von chinäthonsaurem Kalium mit der wässrigen Lösung des indoxylschwefelsauren Kaliums zusammenbringt. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 403–26.)

**Adolf Baginsky**, Über die *Phosphorsäureverbindungen in der Milch*. Die Versuche des Vf's. bezweckten die Erörterung der Frage, inwieweit die neueren Konservierungsmethoden der Milch, welche im wesentlichen auf eine Erhitzung derselben auf 120° (SCHERFF) und auf Wasserentziehung unter Anwendung hoher Temperatur (ROMANSHORN) hinauskommen, die Konstitution dieses wichtigen Kindernahrungsmittels verändern können. Es lag nahe, daran zu denken, daß unter den genannten Verhältnissen gerade die phosphorhaltigen Körper, Nuclein und Lecithin, Abspaltungen, resp. Zersetzungen erleiden.

Seine Methode geht dahin, daß er das Casein mit verdünnter Essigsäure aus der zwanzigfach verdünnten Milch niederschlug und darin, sowie in dem Filtrate die Phosphorsäure bestimmte. Es ergab sich für das Verhältnis beider in der rohen Milch eine gewisse Konstanz. Die Zahlen bewegten sich zwischen 1:3,29 und 1:3,35. Nahezu dasselbe Verhältnis fand sich auch in der konservierten Milch von ROMANSHORN (1:3,10). Dem gegenüber weicht die durch sehr hohe Temperaturen zur Konservierung gebrachte SCHERFF'sche Milch (Fabrik von Gebr. zum Berge, Loxstedt und Bremen) nicht unwesentlich ab; nämlich 1:3,94–1:5,3.

Bei anderen Versuchen mit der SCHERFF'schen konservierten Milch und der rohen Milch, welche zu deren Bereitung diente, fand sich für letztere 1:3,05 und für erstere 1:3,76, also eine geringere Abweichung, als oben. Man könnte geneigt sein, aus dieser eigentümlichen Veränderung des Verhältnisses den Schluß zu ziehen, daß durch die Konservierung der Milch mittels hoher Temperaturen nicht allein die dauernde Erhaltung derselben statthat, welche thatsächlich, wenn die Konservierungsmethode exakt ausgeführt worden ist, vorhanden ist, sondern daß auch gleichzeitig eine wesentliche Verbesserung der Milch eingetreten ist. Diese Auffassung wäre dann zulässig, wenn sich erweisen ließe, daß der Phosphorsäuregehalt in dem auf dem Filter verbliebenen Niederschlage wesentlich dem Nuclein der Milch angehört; denn da bei der Wertbestimmung der Milch, wie HOPPE-SEYLER dies vorgeschlagen hat, der Gehalt an Nuclein wegen der von BOKAI erwiesenen Unverdaulichkeit desselben im negativen Sinne in Anrechnung zu bringen wäre, so würde die Überführung der Phosphorsäure aus dem an Nuclein gebundenen Zustande in das Filtrat nichts anderes als die Aufschließung eines Teiles des Nucleins für die Assimilierbarkeit bedeuten.

Es kann sein, daß diese Auffassung zutrifft, indes ist zu erwägen, daß ein großer Teil der im Caseinniederschlage vorhandenen Phosphorsäure dem der Verdauung zugängige und auch in der Milch reichlich vorhandene Lecithin angehört und bei der relativ leichten Assimilierbarkeit des Lecithins, welche durch die oben erwähnte, mittels des fettverdauenden Pankreasfermentes vor sich gehende Zerlegung in Glycerinphosphorsäure etc. bedingt ist, würde ein vorzeitiges Zerlegen des Lecithins möglicherweise für die Nährfähigkeit der Milch nicht bedeutungslos sein; insbesondere viele mit Rücksicht auf die für das kindliche Alter so überaus wichtige Resorption der Kalksalze, bei welcher die Anwesenheit von Glycerinphosphorsäure im Darmkanale des Kindes mit Wahrscheinlichkeit eine wesentliche Rolle spielt, der Verlust an Lecithin ins Gewicht. Es ist dies um so bedeutsamer, als gerade die Frauenmilch in ihren Verhältnissen der Phosphorsäureverteilung sich eher der rohen, als der konservierten, überhitzten Milch anzunähern scheint, wenigstens haben die vom Vf. nach dieser Richtung hin angestellten Analysen dieses Ergebnis gehabt.

Er fand das Verhältnis der Phosphorsäure in den Molken zu der im Casein 1:2,3. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 354—61.)

**Alex. Danilevsky**, Über die Abhängigkeit der Kontraktionsart der Muskeln von den Mengenverhältnissen einiger ihrer Bestandteile. Beitrag für eine zukünftige Theorie der Kontraktion. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 124—60.)

**Carl Amthor**, Reifestudien an Kirschen und Johannisbeeren. Im Anschlusse an seine Untersuchungen über das Reifen der Trauben (82. 382) hat der Vf. bei Kirschen und Johannisbeeren die verschiedenen Perioden der Reife, den Wassergehalt, die Asche und die Phosphorsäure, sowie das Verhältnis derselben zu einander bestimmt. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 197—208.)

**Fränkel und Geppert**, Über die Atmung in verdünnter Luft. Lässt man einen Hund in einem gut gelüfteten Raume atmen und vermindert den Druck allmählich, so zeigt sich bis zu 400 mm gar keine Änderung. Setzt man die Verdünnung bis auf  $\frac{1}{3}$  fort, so wird die Atmung häufiger und tiefer; weiterhin tritt eine große Muskelschwäche und Neigung zum Schläfe ein, und zugleich hört das Atmen fast gänzlich auf. Diese Symptome erklären sich durch die Verminderung des Sauerstoffes im Blute. Beträgt der Luftdruck  $\frac{1}{3}$  Atmosphäre, so ist der Sauerstoff im Blute auf die Hälfte reduziert. Der Blutdruck in den Arterien variiert während der Luftverdünnung nur wenig. Die Vff. haben Ernährungsversuche angestellt, aus denen sich unter anderem ergeben hat, daß nach sechs- bis achtstündigem Verweilen des Tieres in einer Luft von  $\frac{1}{3}$  Atmosphäre Spannung die Ausscheidung des Harnstoffes sich regelmäßig vermehrte, und daß diese Vermehrung sich noch mehrere Tage nach Beendigung des Versuches fortsetzte. Dies rührt jedenfalls von einer Zerstörung der Gewebe her, indem sich infolge des Sauerstoffmangels die stickstoffhaltigen Substanzen spalteten und eine vermehrte Harnstoffbildung veranlassten. Stickstofffreie Substanzen, welche wegen des Sauerstoffmangels weniger vollkommen verbrennen können, lagern sich als Fett ab. (C. r. 96. 1740—41.)

## Über die Krystallisation, Beobachtungen und Folgerungen,

von

Dr. G. BRÜGELMANN.

(Zweite Mitteilung.)

Index am Schlusse.

(Schluß.)

Auch das oft starke Schwanken des spezifischen Gewichtes sonst wohl charakterisierter natürlicher Krystalle, und hier kann wieder der Turmalin angeführt werden (spez. Gew. = 2,94—3,24, aus NAUMANN-ZIRKEL's Elem. d. Mineralogie, Aufl. 10, S. 501), weist gleichfalls, denn eine reine chemische Verbindung hat bei bestimmter Form auch ein bestimmtes spez. Gewicht, auf die zusammengesetzte Natur solcher Krystalle hin.

Die gefärbten Edelsteine, in denen einer farblosen Grundmasse eine nur höchst geringe Menge einer Substanz ganz anderer chemischer Beschaffenheit die Färbung verleiht, bin ich geneigt, ebenfalls in den Bereich der isomorphen Mischungen ungleich konstituierter Verbindungen zu verweisen. Daß bei der im vorstehenden entwickelten Natur einer isomorphen Mischung eine solche Auffassung zulässig, ist selbstverständlich, nur könnte man, mit Rücksicht auf die unbedeutende Menge der färbenden Substanz, Zweifel darüber hegen, ob dieselbe wirklich mitkrystallisiert sei. Bei der außerordentlichen Klarheit solcher Krystalle indessen, und davon ausgehend, daß die Auffassung, hier lägen Mischungen vor, sowohl der Analogie wie überhaupt einer bestimmten zulässigen Vorstellung allein entspricht, halte ich die Richtigkeit der gemachten Annahme jedenfalls für sehr wahrscheinlich. Es handelt sich hier also um das Zusammenkrystallisieren, solcher Verbindungen, die, wie oben auseinandergesetzt wurde, für die Temperatur, in der sie entstanden, sich nur innerhalb eines außerordentlich kleinen Intervalles in dem lösenden Medium unbeeinflusst lassen, so daß sie das Zusammenkrystallisieren auch nur in einem entsprechend geringen Grade zeigen können. Ein ähnliches Beispiel fand ich für künstliche Verbindungen, wie ebenfalls schon mitgeteilt wurde, in Kupfervitriolkrystallen

(oder in Mischungen aus wasserhaltigem Kupfervitriol mit wasserfreiem, schwefelsaurem Kali), welche durch minimale Mengen von chromsaurem Kali und chromsaurem Kupferoxyd gleichwohl deutlich grün gefärbt erschienen.

Nach diesen Auseinandersetzungen erweist sich der Zusammenhang zwischen der Mineralogie und der Krystallographie einerseits und der Chemie andererseits, insofern es sich darum handelt, mit Zugrundelegung der chemisch-analytischen Methode einen Einblick in die chemische Konstitution der Mineralien zu gewinnen und dieser in einer rationellen Formel Ausdruck zu verleihen, bedeutend gelockert. Namentlich da wo bei anscheinend durchaus einheitlicher, tadelloser Krystallisation sich schwankendes spezifisches Gewicht, optische Anomalien\* und ein analytisches Resultat ergeben, welches entweder gar nicht, oder doch nur mit Zuhilfenahme von Zwangsmaßregeln in eine rationelle, oder erst recht empirische Formel zu verwandeln ist, wird man gut thun, an das Vorhandensein isomorpher Mischungen ungleich konstituierter Verbindungen zu denken. Bei künstlich dargestellten Verbindungen hat man denn auch vorsichtigerweise, wie gezeigt wurde, solche Erscheinungen stets als Fingerzeig dafür genommen, daß man es bei der Darstellung noch nicht zu einer reinen Verbindung gebracht habe, ohne den Versuch zu machen, trotz guter Krystallisation, Stoffen dieser Art eine rationelle Formel beizulegen; weshalb also für die natürlichen Substanzen, welche in dieser Hinsicht durch nichts von den künstlichen geschieden sind, den gerade entgegengesetzten des dort allseitig anerkannten und bewährten Weges einschlagen?

7. Solange man an der Ansicht festhielt, die Isomorphie, und insbesondere das dieselbe allein deutlich charakterisierende kombinierte Krystallisieren (Bildung von Misch- und Schichtkrystallen) komme auf Grund gleicher oder doch ähnlicher chemischer Konstitution zustande, war es begreiflich, daß hierin eine die direkte Abhängigkeit der Form vom Stoff dokumentierende Erscheinung erblickt wurde.

Nachdem es sich aber nunmehr gezeigt hat, daß das gemischte Krystallisieren nicht durch die chemische Natur der betreffenden Verbindungen, sondern durch den gleichzeitigen Übergang derselben aus dem amorphen in den krystallisierten Zustand, also durch physikalische Bedingungen, geregelt wird, kann man MITSCHERLICH'S Entdeckung der Iso- und Dimorphie, F. WÖHLER'S Entdeckung der Isodimorphie und die entsprechenden hieran sich reihenden weiteren Beispiele dieser Art und überhaupt der Heteromorphie nicht mehr als Argumente für ein Vorhandensein der erwähnten Abhängigkeit betrachten. MITSCHERLICH'S Entdeckung erweist sich jetzt vielmehr gerade als der erste Schritt, wenigstens soweit er das Zusammenkrystallisieren (atomistisch gleich konstituierter Verbindungen)\*\* schon betrifft, was freilich nur in sehr untergeordneter Weise der Fall ist, um von HAUY'S Satz, es könnten, vom regulären Systeme abgesehen, verschiedene Körper niemals in derselben Form krystallisieren, bei richtiger Berücksichtigung der begleitenden physikalischen Verhältnisse schließlich zu den hier mitgeteilten neuen Ergebnissen zu gelangen. Die Isomorphie MITSCHERLICH'S ist somit nur ein besonderer Fall des hier betrachteten und durch ein allgemein gültiges Gesetz abgegrenzten Kreises von Erscheinungen.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, sagte ich mit vollem Recht am Schlusse meiner ersten Mitteilung, daß „alles in allem physikalische Momente und nicht, wie man bisher angenommen habe, die chemische Zusammensetzung das wesentlich Bedingende für die Art der Krystallisation sei“.

Jedenfalls läßt sich über eine direkte Abhängigkeit der Form vom Stoff bis jetzt nur soviel sagen, daß eine Verbindung für sich sowohl wie als Gemisch mit anderen kombiniert krystallisierend, wenigstens solange die bei der Bildung vorhandenen physikalischen Bedingungen sämtlich unverändert bleiben, auch in derselben Form krystallisiert; mit der Änderung der physikalischen Bedingungen tritt dagegen, wenn auch nicht immer, so

\* Wenn solche Anomalien auch häufig auf Spannungserscheinungen zurückführbar sind, so ist inhomogene chemische Beschaffenheit nicht weniger zu ihren Entstehungsursachen zu rechnen.

\*\* H. KOPP (Vergl. besonders Ber. Chem. Ges. 12. 868 u. 15. 1653) hat zuerst und wiederholt versucht, aus dem geradezu verwirrenden Chaos von Definitionen, welche als Folge der unsicheren Fassung des Begriffes der Isomorphie, im Sinne MITSCHERLICH'S und seiner Nachfolger, notwendig entstanden, dadurch zu klarer Auffassung der Sache zu gelangen, daß er das Zusammenkrystallisieren und auch Überwachsen als allein entscheidendes Merkmal für die Isomorphie hinstellte. Da er aber von dem die betreffenden physikalischen Momente ganz vernachlässigenden Standpunkte MITSCHERLICH'S ausging, mußte ihm aus den mehrfach betonten Gründen die wahre, hier mitgeteilte Grundlage des Zusammenkrystallisierens und damit der Isomorphie im allgemeinen hier verstandenen Sinne verborgen bleiben.

doch häufig auch Änderung der Form ein. Man kann also höchstens innerhalb bestimmter Grenzen, nicht aber im allgemeinen von einer direkten Abhängigkeit der Form vom Stoffe reden. Diese Frage behandelnde Versuche werden daher nach entsprechenden Gesichtspunkten auszuführen sein.

Trotzdem ist das Vorhandensein einer solchen Abhängigkeit in manchen Fällen nicht zu verkennen, in denjenigen nämlich, welche P. GROTH (Ber. Chem. Ges. **3**, 449 ff.) unter dem Namen der „Morphotropie“ zuerst nachgewiesen und zusammengefaßt hat, und in denen bekanntlich die Frage beantwortet wird, in welcher Weise der Austausch eines Elementes oder einer Elementgruppe gegen entsprechende Bestandteile einer bestimmten Verbindung in der Änderung der krystallographischen Eigenschaften derselben zum Ausdrucke kommt.

Hier, und nicht bei MITSCHERLICH, ist zum ersten Male eine direkte Abhängigkeit der Form vom Stoff scharf gegeben, doch ist, da es noch keineswegs entschieden, ob es sich dabei um eine allgemein auftretende Erscheinung handelt, bis heute nicht abzusehen, wie im großen und ganzen die Form durch die Qualität des Stoffes beeinflusst wird. Mag ein solcher Einfluß auch durch die ganze Natur gehen, er liegt jedenfalls viel versteckter, als man bisher vermutet hat. Immerhin ist die Entdeckung GROTH's schon darum von besonderem Wert, weil sie von einer richtigen Fragestellung ausgeht und also weitere Aufschlüsse erwarten läßt. Bei dieser Art der Fragestellung und Untersuchung ist man aber insofern von physikalischen Einflüssen unabhängig, als die „morphotropische Kraft“ eines Elementes oder einer Elementgruppe auf die Form einer Verbindung, wenn sie überhaupt vorhanden, unter allen Umständen sich geltend machen muß.

8. In der ersten Mitteilung wurde der Inbegriff der besprochenen neuen Erscheinungen, als „Lehre von der Heteromorphie“ auch als Gesetz von der „Äquivalenz der Krystallmoleküle“ bezeichnet. Beide Bezeichnungswesen lassen das Wesen der Sache, abgesehen davon, daß der zweite auf rein hypothetischer Grundlage ruht, nicht genügend hervortreten. Da es aber wünschenswert ist, für den Gesamtumfang des Gebietes einen kurzen und treffenden Ausdruck zu besitzen, so schlage ich zu diesem Zwecke denjenigen des „Gesetzes von der kombinierten Krystallisation“ vor, zum Unterschiede von der einfachen oder einheitlichen Krystallisation einzelner reiner Verbindungen. Unter „kombinierter Krystallisation“ sind also sowohl die Bildungen des Zusammenkrystallisierens wie des Überwachsens zu verstehen. Um aber auch für jeden dieser beiden Fälle deutliche, den Unterschied derselben sofort markierende, aber dennoch korrespondierende Ausdrücke zur Hand zu haben, halte ich es für zweckmäßig, wie geschehen, die durch Zusammenkrystallisieren entstandenen Krystalle stets *gemischte* oder *Mischkrystalle*, und die durch Überwachsen entstandenen stets *geschichtete* oder *Schichtkrystalle* zu nennen. (Misch-, Schicht- und kombinierte Krystalle).

Im Hinblick auf die richtige Auffassung des „Gesetzes von der kombinierten Krystallisation“ hebe ich hier nochmals kurz hervor, daß *Mischkrystalle*, was auch a priori gültig, nach Maßgabe gleichzeitigen Überganges aus dem amorphem in den krystallisierten Zustand, und *Schichtkrystalle* nach Maßgabe gleicher Prädisposition, aber nacheinander folgenden Überganges aus dem amorphem in den krystallisierten Zustand entstehen. Die, wie gezeigt wurde (vergl. 4.), innere Verwandtschaft beider Vorgänge, welche zudem, wie sich sogleich ergeben wird, in A. KNOP's Untersuchungen über das Wachstum der Krystalle zu einem bestimmten Ausdrucke gelangt, berechtigen die Erscheinungen des gemischten und geschichteten Krystallisierens, obwohl das allgemeinste Auftreten des letzteren nicht wie dasjenige des ersteren a priori vorauszusehen ist, in ein gemeinsames, das vorstehend benannte und definierte Gesetz, zusammenzufassen.

Die Bezeichnungen „isomorph“ und „Isomorphie“ wurden beibehalten, da sie, rein formell betrachtet, auch jetzt noch vollkommen das sagen, was sie sagen sollen; dies genügt aber, denn ein Einblick in den inneren Vorgang der Dinge wird nie gelingen.

Immerhin kann man wenigstens nach näheren Ursachen der Isomorphie fragen, und da hat, nach meiner Ansicht, von allen in diesem Sinne angestellten Versuchen derjenige A. KNOP's (Molekularkonstitution und Wachstum der Krystalle, Leipzig, H. HAESSEL.), welcher die Isomorphie und damit auch die kombinierte Krystallisation als eine Folge gleicher Wachstumsrichtungen auffaßt, schon insofern am meisten für sich, als er sich auf sorgfältig ausgeführte Beobachtungen gründet. Dabei gelangt A. KNOP zu Folgerungen, welche nicht nur mit der mechanischen (DANA, WIENER) und geometrischen (HAUY, FRANKENHEIM, DELAFOSSE, BRAVAIS und neuerdings besonders SOHNCKE) Auffassung von der Krystallstruktur vollkommen harmonieren (a. a. O. Schlufsbemerkungen), sondern auch, wie vorliegende „Beobachtungen und Folgerungen“ einen Ausblick auf die Möglichkeit, „jede Substanz in jedem Systeme“ zu erhalten, eröffnen. Meine Versuche bilden also eine weitere Bestätigung für A. KNOP's aus eigenen Versuchen abgeleitete Ansicht, und umgekehrt liefert diese eine ungezwungene, gleichzeitig mit den That-

sachen und der Theorie im Einklange befindliche Erklärung für die Erscheinungen der „kombinierten Krystallisation“.

Rücksichtlich dieser Erklärung begnüge ich mich aber mit vorstehendem Hinweise auf A. KNOP's Studien um so lieber, als ich der Meinung bin, daß man dem Wesen der Naturerscheinungen nicht durch ihre Betrachtung mittels Hypothesen, sondern nur durch notwendige Rückschlüsse aus sicher beobachteten Thatsachen näher kommt. Ich kann diese Meinung nicht besser als mit den Worten des genialen Schöpfers der Mechanik der Wärme, J. R. MAYER's (Die Mechanik der Wärme, 2. Aufl. S. 247. Stuttgart 1874. J. G. Cotta), wiedergeben, welcher sagt: „Die wichtigste, um nicht zu sagen einzige Regel für die echte Naturforschung ist die: eingedenk zu bleiben, daß es unsere Aufgabe ist, die Erscheinungen kennen zu lernen, bevor wir nach Erklärungen suchen oder nach höheren Ursachen fragen mögen. Ist einmal eine Thatsache nach allen ihren Seiten hin bekannt, so ist sie eben damit erklärt, und die Aufgabe der Wissenschaft ist beendigt.“ —

Wenn nicht in der Erkenntnis der Wahrheit das höchste Ziel und die höchste Befriedigung alles Strebens läge, so könnte man, von anderem Gesichtspunkte ausgehend, das Vorhandensein des in vorstehendem klar gelegten Gesetzes beklagen, da durch dasselbe die an sich verlockende Idee einer direkten Abhängigkeit der Form vom Stoff und einer daraus sich ergebenden gegenseitigen Erkennungsweise beider in den Bereich der Unmöglichkeiten verwiesen worden ist.

Für diese Enttäuschung ist die Auffindung der neuen Wahrheit aber nicht nur in sich, sondern auch dadurch, daß sie eine unendliche Reihe von Einzelheiten mit größter Leichtigkeit zu übersehen gestattet und neue Einblicke in die Krystallphysik in Aussicht stellt, eine Entschädigung. Etwas Näheres in dieser Richtung bereits anzugeben, ist freilich vorerst aus bestimmten und besonders hervorgehobenen Gründen noch ausgeschlossen, es wird aber, und hierauf kommt es zunächst an, über den Einfluß, welchen die verschiedenen Komponenten auf die Eigenschaften eines Mischkrystalles ausüben — man denke z. B. an die voraussichtlich besonders interessanten Ergebnisse der Untersuchung von Mischkrystallen aus den verschiedenen Arten polarisierender Verbindungen untereinander, wie mit nicht polarisierenden — alsbald Licht verbreitet werden, wenn man diese Frage, nachdem das Fundament durch das aufgestellte Grundgesetz geschaffen worden, an der Hand der aus demselben sich ergebenden Versuchsbedingungen studiert. Die entsprechenden näheren Verhältnisse werden sich, wie fast immer in der Naturwissenschaft, infolge der Unendlichkeit des vorhandenen Materiales freilich nur aus dem Vergleiche einer sehr großen Anzahl genauer Bestimmungen und Messungen ergeben. Um so schwieriger es demnach ist, den verschlungenen Bahnen, welche die Natur hier in der wunderbarsten und herrlichsten Mannigfaltigkeit der Erscheinungen einschlägt, durch das Experiment zu folgen, desto wünschenswerter ist es, daß sich recht viele Hände an der Lösung dieser weittragenden, der Krystallographie eine neue Perspektive eröffnenden Aufgabe beteiligen möchten.

## Index.

Einleitung: *Neues Grundgesetz von der gemischten Krystallisation.* 1. A priori-scher Nachweis desselben. 2. Quantitativ-analytischer Nachweis desselben an eigens dargestellten Krystallen. 3. Folgerungen aus der Zusammensetzung derselben, insbesondere Versuchsbedingungen zur Erzielung chemisch-homogener Krystalle. 4. Verlauf der Krystallisation, nach Maßgabe des neuen Gesetzes, in einer mehrere Verbindungen enthaltenden Flüssigkeit, insbesondere Nachweis der Entstehung einheitlicher, gleichzeitig Mischung und Schichtung repräsentierender Krystalle. 5. Krystallisation von Verbindungen in allen Systemen und den verschiedensten Formen innerhalb derselben. 6. Beispiele bereits bekannter, aber erst jetzt als solcher erkannter isomorpher Mischungen ungleich kon-



stituierter Verbindungen in Kunst und Natur. 7. Präzisierung und wesentliche Beschränkung des Begriffes einer direkten Abhängigkeit der Form vom Stoffe. 8. Nomenklaturverhältnisse, allgemeinste Fassung der neuen Ergebnisse als *Gesetz von der kombinierten Krystallisation* und nähere Ursachen der „kombinierten Krystallisation“.

Wiesbaden, 28. Juni 1883.

Laboratorium des Verfassers.

### Kleine Mitteilungen.

**Über Ziegenbutter**, von W. FLEISCHMANN. In Nr. 27 des „Chem. Centralblattes“ von diesem Jahre S. 425 unten findet sich in einem Referate über eine Arbeit von CARL JEHN die Behauptung: Ziegenbutter sei noch nicht nach der HEHNER'schen Methode untersucht worden. Diese Behauptung ist falsch. In einer schon vor fünf Jahren von mir und meinem damaligen Assistenten Dr. P. VIETH veröffentlichten Arbeit (FRESSENIUS, Ztschr. anal. Chem. 17. 287 bis 300) findet sich eine Angabe (l. c. 296) über den Gehalt des Butterfettes aus Ziegenmilch an in Wasser unlöslichen Fettsäuren. (Milchwirtschaftl. Vers.-Stat. und Molkerei-Institut. Raden bei Lälendorf. (Briefl. Mitteil.).

**Elektro-technische Bibliothek.** Diese bei FRIEDR. VIEWEG und Sohn in Braunschweig erscheinende Sammlung, welche seit dem vorigen Jahre im Erscheinen begriffen ist, soll folgende Bände umfassen:

1. Die elektrische Beleuchtung. 2. Die elektrischen Uhren. 3. Das elektrische Signalwesen. 4. Die elektrische Kraftübertragung (Kraftmaschinen). 5. Die Telephonie. 6. Die Blitzableiter der Gebäude zum Schutze elektrotechnischer Einrichtungen. 7. Die elektrische Sprengtechnik. 8. Alle sonstigen Anwendungen der Elektrizität zu technischen Zwecken.

Es liegt uns der erste Band vor unter dem Titel: „Die elektrische Beleuchtung in systematischer Behandlung.“ Konstruktion und Betriebsverhältnisse der Lichtmaschinen, elektrischen Lampen und Kerzen von A. MERLING, welcher in zwei Hauptabschnitte zerfällt. Der erste giebt eine systematische Darstellung der elektrischen Beleuchtung. Es werden darin erst die Bedingungen der Wärme- und Lichtentwicklung im elektrischen Strome und die Verteilung der Wärme im Schließungsbogen besprochen; daran schließt sich eine allgemein gehaltene Beschreibung der dynamo-elektrischen Maschinen und eine Erörterung der Vorgänge in derselben, sowie ihre Leistungen; eine Beschreibung des elektrischen Bogen- und Glühlichtes und dessen Erzeugung durch Gleichstrom- und Wechselstrommaschinen. Ferner eine Berechnung der Kosten der elektrischen Beleuchtung, sowie näheres über Lichtmessungen und die Installation des ganzen Beleuchtungssystems. Der zweite Abschnitt handelt vorzugsweise von der Konstruktion der verschiedenen Lichtmaschinen, Lampen und Kerzen und giebt ein möglichst vollständiges Bild von den wesentlichsten Einrichtungen auf dem ganzen Konstruktionsgebiete.

**Goldausfällung mittels Eisenvitriol**, von AARON. Der Vf. beschreibt folgendes Verfahren, um das gelöste Gold niederzuschlagen. In die hölzernen Fällbottiche wird zunächst die ganze erforderliche Menge Eisenvitriollösung, etwa 12 Gallons, à 4,54 l, eingetragen und alsdann die Goldlösung zugefügt. Das als braunes Pulver ausfallende Gold erfordert einige Stunden zum vollständigen Absetzen. Die Vorteile des vorhergehenden Eintragens des Fällungsmittels in die Gefäße bestehen darin, daß eine Absorption von Goldlösung durch das Holz vermieden wird und Verluste durch einen etwa vorhandenen Leck, Überfließen etc. sehr verringert werden, weil die Goldlösung gleich beim Eintritte in das Fällgefäß den größten Teil des edlen Metalles fallen läßt, nachdem zuvor das freie Chlor der Lösung durch das Eisensulfat fortgenommen worden. Die Waschwässer aus den Extraktionsgefäßen prüft man auf einen Goldgehalt dadurch, daß man eine mit einem Becherglase entnommene Probe mit etwas Eisenvitriollösung versetzt. Ist noch beträchtlich Gold in der Lösung, so entsteht sofort oder doch nach einigen Sekunden eine deutliche Trübung; zeigt sich nur eine geringe Entfärbung der Lauge, so thut man doch gut, sie in einem Reservobottiche nach Zusatz von Eisensulfat stehen zu lassen, weil das Gold aus stark verdünnten Laugen nur sehr allmählich und so fein zerteilt niederfällt, daß es selbst durch gute Filtriervorrichtungen geht. Am zweckmäßigsten verwendet man solche höchst verdünnte Laugen zur Extraktion neuer Partien chlorierter Erze. Die im Fällgefäße befindliche Flüssigkeit wird mit einem hölzernen Rührstabe gut umgerührt, nach einigen Minuten eine Probe entnommen und diese mit Vitriollösung versetzt; erfolgt keine Trübung, so spült man das Glas in dem

Fällbottiche aus und gießt etwas konzentrierte Goldlauge hinein, welche einen starken Goldniederschlag hervorbringen muß. Durch derartiges wiederholtes Prüfen der Laugen kann man bedeutenden Verlusten vorbeugen. Das Füllgold schlägt sich am besten nieder, wenn man das Umrühren nach ein bis zwei Stunden wiederholt und einige Pfunde Schwefelsäure in den Bottich gießt. Nach 24—48 Stunden ist das Gold vollständig ausgefallen. (San Francisco Min. and S. Press; B.-H.-Ztg. 42. 321—22.)

**Patente:** L. WÜSTENHAGEN, Hecklingen. *Verfahren und Apparate zur Verdampfung der Mutterlaugen in der Kalifabrikation.* Vorwärmen der Laugen zunächst in Pfannen, dann Abdampfen erst in geschlossenen Kesseln, zuletzt im Vakuum. (D. P. 14015. 1. Mai 1881.) — C. ZIEGEL, Neuwedel. *Verfahren zum Gerben tierischer Häute.* Behandeln der weißgaren Häute in einer 40° warmen Auflösung von Borax und Glycerin. (D. P. 13920. 24. Aug. 1880.)

**Inhalt:** Aaron, Goldausfällung mittels Eisenvitriol 511. — Amthor, C., Reifestudien an Kirschen und Johannisbeeren 507. — André, G., Doppelsalze des Bleies 502. — Baginsky, A., Phosphorsäureverb. in der Milch 506. — Baumann, E., Aromat. Substanzen des Tierkörpers 505. — Brügelmann, G., Krystallisation, Beobachtungen und Folgerungen 507. — Christensen, O. T., Kenntn. der Oxyde des Mangans 502. — Danilevsky, Abhängigk. der Kontraktionsart der Muskeln von den Mengenverhältnissen einiger ihrer Bestandteile 507. — Debray, Kupfersulfid in alkal. Sulfomolybdaten 504. — Demarcay, E., Thoriumsulfat 501. — Ditte, A., Eigenschaften der Sulfide, Selenide und Telluride des Zinns 502. — Ehrenberg, Knallquecksilber 503. — Elektro-technische Bibliothek 511. — Fleischmann, W., Ziegenbutter 511. — Fränkel und Geppert, Atmung in verdünnter Luft 507. — Gawalowski, A., Darst. dampfförmiger Übermangansäure 501. — Gladstone, J. H., und A. Tribe, Reduzier. Wirkung von Bleischwamm 503. — Hager, H., Ammoniumarseniat 498. — Hoppe-Seyler, G., Indigobildende Substanzen im Harn und des künstl. Diabetes mellitus 505. — Humpidge, F. S., Das Atomgewicht des Berylliums 501. — Jörgensen, S. M., Chemie der Rhodiumammoniakverb. 502. — Klein, D., Bariumborowolframat 504. — Le Chatelier, H., Brennen des Gipses 498. — Lecoq de Boisbaudran, Abscheidung des Galliums 501. — Lescocour, H., Hydrate des Baryts 499. — Levallois, A., Einwirkung v. Bleisulfid auf die metall. Chloride 503. — Löwe, J., Kupferoxydhydrat 504. — Maumené, E. J., Hydrate des Baryts 501. — Pickering, S. U., Basisches Ammoniumkupfersulfat 504. — Reyer, E., Kupferlegierungen 504. — Salkowski, E. und H., Entstehung der Homologen der Benzoes. bei der Fäulnis 505. — Schotten, C., Flüchtige Säuren des Pferdeharns und das Verhalten der flüchtigen Fettsäuren im Organismus 504. — Schottländer, P., Goldverb. 502. — Spring, W., Bildung einiger Sulfide durch Druck, nebst Betrachtungen über die allotropischen Zustände des Phosphors und Kohlenstoffes 497. — Veley, V. H., Zersetzung des Ammoniumnitrates durch Hitze 498. — Wüstenhagen, L., Verfahren und Apparate zur Verdampfung der Mutterlaugen in der Kalifabrikation 512. — Ziegel, C., Verfahren zum Gerben tier. Häute 512.

## ANZEIGEN.

### Molybdän.

Konsumenten von Molybdänglanz wollen sich gefälligst wegen Ankaufes an Herrn J. M. Frøstrup in Christianssand (Norwegen) wenden. Größere Stücke, Blöcke bringe der Seltenheit wegen für Sammlungen in Erinnerung.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postämter zu beziehen.

## REPERTORIUM

für reine, pharmazentische, physiologische und technische Chemie.

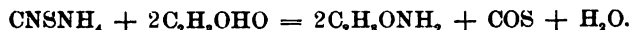
Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

### Wochenbericht.

#### 4. Organische Chemie.

**Julius Schulze**, Über die Darstellung von Acetamid und einigen anderen Amidien der Fettsäurereihe. Wenn man mit wasserentziehenden Mitteln auf Ammonacetat wirkt, so handelt es sich nur darum, die Wirkung derselben bei der Bildung des Acetamids festzuhalten. Vf. versuchte in dieser Richtung die Wirkung von Essigsäureanhydrid und gelangte zu einem sehr günstigen Resultate. 20 g Ammonacetat wurden mit 26 g Essigsäureanhydrid übergossen, unter Erwärmung bis auf 85° löste sich das Salz und lieferte, sofort destilliert, Essigsäure und 12 g Acetamid, welches konstant bei 218° siedete. Eine gleiche Portion erst nach 15 Stunden abdestilliert, gab eine gleiche Menge Acetamid. Aus den zwischen 150–215° siedenden Anteilen konnten durch Rektifikation noch 2,4 g Acetamid erhalten werden, so daß die Ausbeute sich auf ca. 96 p. c. der berechneten stellte. Die Umwandlung des Ammonacetates war vollständig vor sich gegangen, da sich kein Ammoniak mehr nachweisen ließ.

So einfach und ergiebig dies Verfahren nun ist, so steht der Ausführung in größerer Menge doch der zu hohe Preis des Essigsäureanhydrids im Wege. Auf viel billigere Weise gelingt die Darstellung des Acetamids, wenn man 1 Mol. Rhodanammonium mit 2 $\frac{1}{2}$  Mol. Eisessig drei bis vier Tage lang erhitzt. Die Bildung von Acetamid aus Schwefelcyankalium und Essigsäure ist zuerst von LETTS (Ber. Chem. Ges. 5. 669) angegeben worden, doch mit nicht befriedigenden Resultaten, da nur 30 p. c. Ausbeute erhalten wurde, wie dies auch HOFMANN (Ber. Chem. Ges. 15. 978) bestätigt hat. Der Gedanke lag nahe, daß die Ausbeute sich bedeutend steigern müsse, wenn man statt des Kaliumsalzes das Ammonsalz anwenden würde. Es war zu erwarten, daß das zunächst entstehende Ammonacetat auch mit in Reaktion gezogen würde und somit ein zweites Molekül Essigsäure in Acetamid übergeführt werde. Die Entstehung von Amidien durch Erhitzen von Rhodanammonium mit organischen Säuren ist bereits von KEKULÉ und von NENCKI (Ber. Chem. Ges. 6. 113) und von LEPPERT (Ber. Chem. Ges. 6. 903) angegeben worden; doch faßte KEKULÉ mehr die Bildung von Nitril dabei ins Auge, NENCKI und LEPPERT mehr die Entstehung von Acetylperisulfocycansäure bei gemäßigtem Erhitzen. Die Bildung von Acetonitril konnte Vf. bei dem Erhitzen von Rhodanammonium mit Eisessig nicht nachweisen, dagegen ist die erhaltene Quantität des Acetamids so reichlich, daß sie nicht weit hinter der berechneten Menge zurückbleibt. Die Umsetzung vollzieht sich entsprechend der Gleichung:



Ob hierbei das Kohlenoxysulfid wasserentziehend auf das Ammonacetat wirkt, oder dieses sich nur durch dauerndes Erhitzen in Acetamid und Wasser umlagert, läßt Vf. unentschieden. Versuche, Ammonmono- und diacetat durch längeres Behandeln mit Kohlenoxysulfid in Acetamid überzuführen, lieferten kein Resultat; es bilden sich hierbei zwar kleine Mengen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, doch war die schließlich erhaltene geringe Menge Acetamid nicht größer, als man durch gleich langes Erhitzen von

Ammondiacetat für sich allein erhält. Länger fortgesetztes Erhitzen steigert die Ausbeute nicht erheblich; eine 80 Stunden bei ihrem Siedepunkte erhaltene Portion Ammondiacetat ergab nur 20 p. c. Acetamid. Auch ein weiterer Versuch, festzustellen, wieviel Acetamid aus dem Rhodanammon für sich allein mit Ausschluss der Ammondiacetatreaktion durch Zusatz von Schwefelsäure nach dem Vorgange von HEMILIAN (LIEB. Ann. 176. 7) gebildet wird, schlug fehl. Die Schwefelsäure, selbst mit der zehnfachen Menge Eisessig verdünnt, wirkte so heftig auf das Rhodanammon ein, Blausäure und Persulfocycansäure bildend, daß die Reaktion nicht in den gewünschten Grenzen zu erhalten war. Die beste Ausbeute an Acetamid erhält man, wenn man 1 Mol. Rhodanammonium mit 2 $\frac{1}{2}$  Mol. Eisessig drei bis vier Tage lang bei schwacher Siedehitze digeriert. Eine nähere Beschreibung des Verfahrens ist im Originale gegeben.

Die günstigen Ergebnisse mit der Essigsäure forderten zu Versuchen mit anderen Fettsäuren auf. Rhodanammonium mit Ameisensäure erhitzt, gab eine fast ebenso reichliche Ausbeute an *Formamid*, wie bei der Essigsäure mit geringer Abweichung im Vorgange, bedingt durch die höhere Reaktionsfähigkeit der Ameisensäure. Auch mit Propionsäure wurde die Bildung des *Propionamids* mit gleichem Erfolge versucht. (Journ. pr. Chem. 27. 512–17.)

**Jul. Schulze**, Über die Darstellung von Rhodanammonium. Der Vf. stellt das Rhodanammonium durch Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung dar, und zwar nach den Angaben von MILLON und in den Mengenverhältnissen der Substanzen, wie sie CLAUS (LIEB. Ann. 179. 112) empfohlen hat. Er hat hierbei gefunden, daß man statt der 3000 Tle. Alkohol und 3000 Tle. konz. Ammoniak, die man nach CLAUS zur Umsetzung von 700–800 Tln. Schwefelkohlenstoff nötig hat, mit viel geringerer Menge von Alkohol und Ammoniak auskommt, ohne die Ausbeute herabzudrücken. Nach vielfachen Versuchen hat sich folgendes Verhältnis der Materialien am besten bewährt: 600 g 95 Prozent. Alkohol und 800 g Ammoniak von 0,912 spez. Gew. zerlegen 350–400 g Schwefelkohlenstoff, dabei erhält man immer 280 g trocknes Rhodanammonium. Größere Mengen von Alkohol und Ammoniak vermehren die Ausbeute in keiner Weise. (Journ. pr. Chem. 27. 518.)

**A. P. N. Franchimont**, Über die Einwirkung von Brom auf Cellulose und Stärke. Um hierbei jede Oxydation auszuschließen, wurde die Gegenwart von Wasser vermieden und beide Körper in trockenem Zustande zur Einwirkung gebracht. Reine Cellulose, in Form von wohl getrocknetem Filtrierpapiere wird von trockenem Brom nicht angegriffen. Nach 24 stündiger Berührung und Auswaschen mit Chloroform erscheint das Papier absolut unverändert. Dasselbe Resultat wurde mit einer Lösung von Brom in reinem Chloroform erhalten, vorausgesetzt, daß jede Spur von Feuchtigkeit vermieden ist. Ebenso verhält sich wohl getrocknete Stärke (aus Kartoffeln). In feuchter Luft dagegen bildet sich Bromwasserstoff, welcher sich zugleich mit dem Brom mit der Stärke verbindet. Leitet man einen Strom trocknes Bromwasserstoffgas durch eine Bromlösung in Chloroform, in welcher trockne Stärke suspendiert ist, so erhält man ein Produkt, welches nach dem Waschen mit Chloroform orange erscheint. Der Vf. hat den Versuch öfters wiederholt, um zu erfahren, ob sich auf diese Weise eine bestimmte Verbindung erzielen läßt. Allein die für das Brom und die Bromwasserstoffsäure erhaltenen Zahlen variierten untereinander. Dies schreibt der Vf. dem Umstande zu, daß man während des Waschens und Trocknens äußerst schwierig jede Spur von Feuchtigkeit vermeiden kann, welche eine mehr oder weniger tiefgehende Veränderung bewirkt. Gleichwohl genügen die erhaltenen Zahlen, um eine gewisse Konstanz des Verhältnisses zwischen Brom und Bromwasserstoff, und ebenso zwischen Brom und dem Molekulargewichte der Stärke erkennen zu lassen. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 2. 91–92.)

**J. H. Gladstone und A. Tribe**, Über die Einwirkung von Licht und Wärme auf Rohr- und Invertzucker. Die Vff. haben die Einwirkung ihres Kupferzinkpaares auf fünfprozentige Zuckerlösung untersucht. Bei gewöhnlicher Temperatur wird keine Kohlensäure entwickelt, wohl aber bei 100°, und außerdem eine geringe Menge einer Substanz, welche bei der Behandlung mit Jod und Kaliumhydrat die Jodoformreaktion giebt und außerdem durch Oxydation mittels Chromsäuremischung in Essigsäure übergeht. Es war hiernach sehr wahrscheinlich, daß aus dem Zucker Alkohol entstanden ist. Weitere Untersuchungen haben indes ergeben, daß die Kohlensäure aus einem Zinkoxycarbonat herrührte, welches sich beim Auswaschen des Zinkpaares gebildet hatte, und daß ferner die reduzierende Substanz durch Einwirkung der Wärme auf die Zuckerlösung entstanden war. Es wurden hierauf weitere Versuche gemacht, indem man eine fünfprozentige Rohrzuckerlösung einige Tage lang erhitzte. In allen Fällen konnte die Gegenwart der jodoformbildenden Substanz nachgewiesen werden, selbst bei Abwesenheit von Luft. Die Vff. haben ferner Versuche über den Einfluß des Lichtes, der Luft und der atmosphärischen Keime auf die Umwandlung des Rohrzuckers in Glykose angestellt. Sie schlossen daraus,

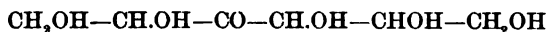
dafs die Inversion durch Licht und Luft mit grofser Trägheit von stattem geht. Das Licht scheint zerstörend auf die Pilzkeime einzuwirken, welche sich in einer der Luft ausgesetzten Rohrzuckerlösung entwickeln. (Chem. N. 47. 277. 15. [7.] Juni. London, Chem. Soc.)

**Th. Zincke**, *Die Konstitution der Zuckerarten*. In seiner Arbeit über die Styrol-derivate stellt der Vf. am Schlusse Erörterungen über die Konstitution der Zuckerarten an. Die bei der Oxydation des Acetyl- und Benzoylcarbinols erhaltenen Resultate zeigen, dafs die *Ketonalkohole* sich oxydierenden Reagenzien gegenüber im allgemeinen wie Aldehyde verhalten, und dafs es unter Umständen nicht möglich ist, die *Ketonalkohole*  $X'-CO-CH_2OH$  von den isomeren *Oxyaldehyden*  $X'-CH.OH-COH$  zu unterscheiden. Die *Alkohole* zeigen dasselbe Reduktionsvermögen und liefern unter geeigneten Bedingungen diejenigen Produkte, welche man bei der Oxydation der erwähnten Aldehyde erwarten darf. Diese Beobachtungen haben insofern ein gröfseres Interesse, als sie darauf hinweisen, dafs viele kräftig reduzierende organische Verbindungen, welche man bisher für Aldehyde angesehen hat, möglicherweise *Ketonalkohole* sein können. Sehr nahe liegt eine derartige Vermutung für die bekannteren Glykosen  $C_6H_{12}O_6$ , welche man allgemein für die Aldehyde besonderer sechswertiger *Alkohole* gehalten hat, ohne aber ihre Aldehydnatur mit Sicherheit nachweisen zu können. Ausführlich hat **FITTIG** in seiner Abhandlung über die Kohlenhydrate diese Ansicht entwickelt und begründet; viele seitdem bekannt gewordenen Thatsachen stehen aber im Widerspruche mit den damals von **FITTIG** gemachten Annahmen und nötigen zu einer anderen Auffassung der Glykosen. So leitet **FITTIG** den Traubenzucker und den Fruchtzucker von zwei verschiedenen sechswertigen *Alkoholen* ab, während man jetzt durch die Versuche von **KRESEMANN** (Ber. Chem. Ber. 9. 1465) weifs, dafs beide durch Wasserstoffaddition denselben sechswertigen Alkohol, nämlich Mannit, liefern. Beide müssen daher eine und dieselbe Kohlenstoffkette enthalten, was übrigens auch aus den Versuchen von **SCHEIBLER** (*SCHEIBLER's Neue Ztschr.* 5. 169) über das Saccharin gefolgert werden mufs, welcher diesen interessanten Körper sowohl aus Traubenzucker, als auch aus Fruchtzucker erhielt.

In Anbetracht dieser Beobachtung, sowie des ganz gleichen Verhaltens der *Ketonalkohole* und der beiden Glykosen gegen alkalische Kupferlösung und gegen fuchsin-schweflige Säure (vergl. unten) drängt sich sofort die Überzeugung auf, dafs sowohl Traubenzucker, als auch Fruchtzucker keine Aldehyde, sondern *Ketonalkohole* sind, wie es die folgenden Formeln ausdrücken:

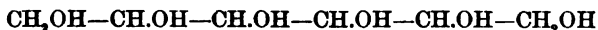


Traubenzucker



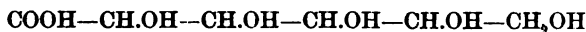
Fruchtzucker.

Es lassen sich in der That wichtige Gründe für diese Auffassung beibringen. Die Bildung von Mannit:



aus beiden Zuckerarten, welche nach der früheren Auffassung nicht leicht erklärt werden kann, wird ohne weiteres verständlich, und auch die Bildung von Saccharin aus beiden wird sich so leichter erklären lassen, als wenn Aldehyde mit verschiedenen Kohlenstoffketten angenommen werden.

Weniger gut reichen beide Formeln aus, um das Verhalten der beiden Glykosen bei der Oxydation zu erklären. Von den Oxydationsprodukten haben für diese Betrachtungen natürlich nur die mit sechs Atomen Kohlenstoff Bedeutung, also die Glykonsäure und die Zuckersäure. Erstere wird als sechswertige einbasische, letztere als sechswertige zwei-basische Säure angesehen:



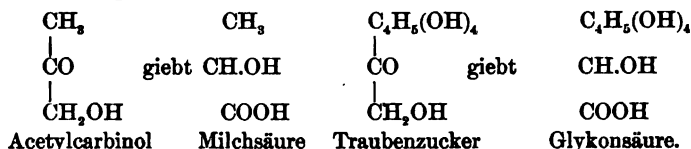
Glykonsäure



Zuckersäure.

Beide entstehen aus Traubenzucker, nicht aber aus Fruchtzucker (**KILIANI, LIEB. Ann.** 205. 163), die Glykonsäure bei der Oxydation mit Chlor oder Brom in wässriger Lösung, die Zuckersäure bei der Oxydation mit Salpetersäure. Die Bildung der Glykonsäure wird man, von der oben gegebenen Traubenzuckerformel ausgehend, ebenso erklären

können, wie die Bildung der Milchsäure aus Acetylcarbinol und die der Mandelsäure aus Benzoylcarbinol (vergl. V. MEYER, Ber. Chem. Ges. 13. 2344):

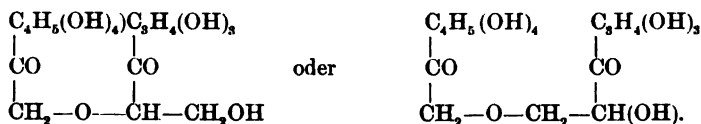


Bei der Bildung der Zuckersäure wird als erstes Produkt ebenfalls Glykonsäure angenommen werden müssen, welche dann bei weiterer Oxydation in Zuckersäure übergeht; daß dagegen der Fruchtzucker keine derartigen Säuren liefert, erscheint bei der gegebenen Formel verständlich, die Oxydation könnte hier zu einer Ketonsäure mit sechs Atomen Kohlenstoff führen; beobachtet ist eine solche Säure noch nicht, man hat stets einfachere Oxydationsprodukte — Traubensäure, Glykolsäure, Oxalsäure, Kohlensäure — erhalten.

Direkte Beweise für die oben gegebene Erklärung der Glykonsäure- und Zuckersäurebildung fehlen indessen; aus Acetyl- und aus Benzoylcarbinol sind Milchsäuren, resp. Mandelsäuren bis jetzt nur mit Hilfe von Kupfersulfat und Alkali erhalten worden, und bei der Oxydation des Traubenzuckers mit Salpetersäure hat KILIANI keine Glykonsäure auffinden können. Es ist deshalb die Frage berechtigt, ob nicht doch die bisherige Auffassung des Traubenzuckers — Mannitaldehyd — beizubehalten und nur der Fruchtzucker als ein Ketonalkohol anzusehen ist; beide enthalten dann auch dieselbe Kohlenstoffkette, und die Bildung von Mannit aus beiden ist ebenfalls verständlich. In der Bildung der Lävulinsäure — Acetopropionsäure — könnte man dann einen Beweis für das Vorkommen von CO im Molekül des Fruchtzuckers sehen.

Das Verhalten des Traubenzuckers gegen fuchsin-schweifige Säure (CARO's Reagens) macht es aber unwahrscheinlich, daß der Traubenzucker wirklich ein Aldehyd ist. (V. MEYER, Ber. Chem. Ges. 13. 2344) hat zuerst auf die Wichtigkeit dieses Reagens aufmerksam gemacht, und dasselbe ist dann später von J. G. SCHMIDT (Ber. Chem. Ges. 14. 1848) auf seine Brauchbarkeit geprüft. Es hat sich herausgestellt, daß alle Aldehyde in intensiver Weise die fuchsin-schweifige Säure röten. Traubenzucker ist dagegen ohne Einfluß, die Rötung tritt aber sofort ein, wenn der Traubenzucker vorher mit etwas verdünnter Natronlauge erwärmt wird; er verhält sich also ganz genau so, wie das Benzoylcarbinol. Bei diesem letzteren läßt sich unter dem Einflusse der Natronlauge eine Spaltung nachweisen; es entstehen Aldehyde, welche die Rötung beginnen; ganz ähnlich ist es mit dem Traubenzucker. Nach EMMERLING und LOGES (SCHEIBLER's Neue Ztschr. 6. 146) giebt derselbe, mit Kalihydrat erhitzt, reduzierend wirkende Destillate.

Auch für den Rohrzucker dürfte es auf grund der oben angegebenen Formeln leichter sein, einen Ausdruck zu finden. FITTIG leitet denselben, da er nicht reduzierend wirkt, also kein Aldehyd sein kann, nicht direkt vom Traubenzucker und Fruchtzucker ab, sondern von den diesen beiden Aldehyden entsprechenden siebenwertigen Alkoholen durch Austritt von zwei Molekülen Wasser. Jetzt kann man ihm eine der beiden folgenden Formeln geben:



Während Traubenzucker und Fruchtzucker als Ketonalkohole kräftig reduzieren, wird der gemischte Äther oder das gemischte Anhydrid desselben stabiler sein; der Zerfall in Aldehydmoleküle, welcher vielleicht, namentlich in alkalischer Lösung, Veranlassung der Reduktion ist, wird weniger leicht eintreten können. (LIEB. Ann. 216. 317—22.)

Heinr. Kiliani, Über Saccharon und Saccharin. Vor einigen Jahren entdeckte PÉLIGOT (80. 34 und 395) unter den Produkten der Einwirkung von Kalkhydrat auf Dextrose und Lävulose eine Substanz, welche sich durch außerordentliche Krystallisationsfähigkeit, sowie durch große Beständigkeit verschiedenen Reagenzien gegenüber auszeichnet. Da dieselbe nach PÉLIGOT's Analysen die gleiche Zusammensetzung wie der Rohrzucker zu besitzen schien, nannte er sie Saccharin. Vom Rohrzucker unterscheidet sich das Saccharin nach PÉLIGOT hauptsächlich dadurch, daß es auch nach dem Erhitzen mit ver-

dünnten Säuren alkalische Kupferlösung nicht reduziert, daß es von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen und von Hefe nicht in Gärung versetzt wird.

Im folgenden Jahre stellte SCHEIBLER (82. 484) das Saccharin von neuem dar; er fand, daß demselben die Formel  $C_6H_{10}O_6$  zukomme. Zugleich beobachtete er, daß durch Vereinigung des Saccharins mit Basen wirkliche Salze und nicht, wie PÉLIGOT angegeben hatte, den Saccharaten analoge Verbindungen entstehen; er hielt es deshalb für wahrscheinlich, daß das Saccharin die folgende Konstitution besitze:



und somit das Lacton einer Säure von der Formel  $C_6H_{10}O_6$ , der Saccharinsäure, sei. Außerdem gewann er durch Reduktion des Saccharins mit Jodwasserstoff ein neutrales Öl, daß er nicht genauer untersuchte.

Als Vf. gelegentlich seiner Versuche über Darstellung von Milchsäure auch die Einwirkung von Kalkhydrat auf Glykose studierte, gewann er als Nebenprodukt der Milchsäure eine kleine Menge von Saccharin. Er benutzte dasselbe, um sein Verhalten zu Silberoxyd (Ber. Chem. Ges. 15. 701) kennen zu lernen, und erhielt als Oxydationsprodukte Essigsäure und Glykolsäure. Durch die Bildung von Essigsäure ist das Vorhandensein von  $CH_3$ , durch die von Glykolsäure die Gegenwart von  $CH_2OH$  im Molekül des Saccharins angedeutet; wenn nun das Saccharin als Lacton außerdem noch die Gruppe  $COO$  enthält, so läßt sich darin kaum mehr normale Kohlenstoffkette voraussetzen.

Dieses Resultat veranlaßte ihn zu einem eingehenderen Studium des Saccharins. Durch Darstellung und Analyse verschiedener Salze wurde der Lactoncharakter des Saccharins bestimmt bewiesen, und durch Oxydation desselben mit konzentrierter Salpetersäure erhielt er das Saccharon,  $C_6H_8O_6$ , welches an Stelle des im Saccharin enthaltenen Radikals  $CH_2OH$  ein Carboxyl enthält, also gleichzeitig Lacton und einbasische Säure ist. Dasselbe wurde in einer früheren Mitteilung (Ber. Chem. Ges. 15. 2957) kurz beschrieben.

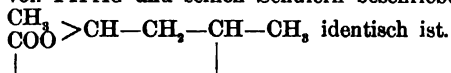
In der vorliegenden Abhandlung berichtet der Vf. über die genauere Untersuchung des Saccharons. Er beschreibt seine Darstellung und Eigenschaften, ferner die Verbindungen desselben mit Kalium, Natrium, Ammonium, Calcium, Silber, Kupfer und das Reduktionsvermögen des Saccharons durch Einwirkung von konzentrierter Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor. Bei einem ersten Versuche, bei welchem man auf 5 g Saccharon 40 g konzentrierte Jodwasserstoffsäure und 1 g roten Phosphor drei Stunden lang am Rückfluskühler einwirken ließ, wurde eine krystallisierte, bei 139° schmelzende Substanz von der Formel  $C_6H_8O_6$  erhalten, welche nach ihrer Zusammensetzung entweder eine in die Reihe der Fumarsäure gehörende zweibasische Säure oder eine einbasische Säure und Lacton zugleich sein könnte. Bei einem zweiten Versuche wurde die Einwirkung am Rückfluskühler 21 Stunden lang fortgesetzt und dadurch ein Produkt von der Zusammensetzung  $C_6H_8O_6$  erhalten, dessen Eigenschaften unzweifelhaft zeigen, daß sie identisch mit der von WISLICENTUS und LIMPACH beschriebenen  $\alpha$ -Methylglutarsäure ist. Wahrscheinlich ist auch hier anfangs die beim ersten Versuche erhaltene Säure  $C_6H_8O_6$  entstanden, welche beim anhaltenden Kochen mit Jodwasserstoff in die gesättigte Verbindung  $C_6H_{10}O_6$  überging. Durch die Bildung von  $\alpha$ -Methylglutarsäure ist aber der bestimmte Nachweis geliefert, daß das Saccharon, sowie das Saccharin keine normale Kohlenstoffkette enthalten. Da der  $\alpha$ -Methylglutarsäure,  $C_6H_{10}O_6$ , sicher die Konstitution:

$CH_3$   
 $COOH > CH-CH_2-CH_2-COOH$  zukommt, muß der Saccharonsäure,  $C_6H_8O_6$ , welche bei der Oxydation mit Silberoxyd Essigsäure und keine Glykolsäure liefert, also das Radikal  $CH_3$  und kein  $CH_2OH$  enthält, die Formel:  
 $CH_3$   
 $COOH > COH-CHOH-CHOH-COOH$  zugeschrieben werden, während für das Saccharon zwei Formeln möglich sind, je nachdem die eine oder die andere Carboxylgruppe in der Lactonbindung sich befindet.

Die Saccharinsäure  $C_6H_8O_6$  enthält an Stelle des einen Carboxyls der Saccharonsäure das Radikal  $CH_2OH$  (Ber. Chem. Ges. 15. 701. 2959), und es entsteht somit die Frage, ob in der Saccharinsäure, resp. dem Saccharin  $CH_3$  und  $CH_2OH$ , resp.  $CH_3$  und  $COOH$  mit ein und demselben C-Atome verbunden sind. Diese Frage kann beantwortet werden durch die Reduktion des Saccharins mit Jodwasserstoff. Wenn  $CH_2OH$  und  $CH_3$  mit demselben C-Atome verbunden sind, so wird Isocapro lacton oder event. Isocapronsäure entstehen; wenn aber  $COOH$  und  $CH_3$  an einem C-Atome sich befinden, so ist die Bildung von  $\alpha$ -Methylvalerolacton oder event. Methylpropylessigsäure zu erwarten.

Der Vf. hat auch auf das Saccharin konzentrierte Jodwasserstoffsäure und roten Phosphor einwirken lassen. Hierbei wurde ein bei 205° siedendes, neutral reagierendes Öl von der Zusammensetzung eines Caprolactons,  $C_6H_{10}O_2$ , erhalten, welches mit dem

von FITTIG und seinen Schülern beschriebenen  $\alpha$ -Methylvalerolacton:



Es läßt sich hieraus der Schluß ziehen, daß das Saccharin  $\text{CH}_3$  und  $\text{COO}$  mit einem C-Atome verbunden enthält. Es bleibt nur noch unentschieden, ob es ein  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Lacton ist. Das steht aber fest, daß ihm nicht die von SCHEIBLER für wahrscheinlich gehaltene Konstitution mit dem ursprünglich von FITTIG angenommenen Lactonringe zukommt. Für die Saccharinsäure kann die Konstitution:

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{COOH} > \text{COH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$  als erwiesen betrachtet werden. Welche Vorgänge bei der Bildung des Saccharins aus Dextrose und Lävulose stattfinden, wird sich wohl durch eingehende Untersuchung der gleichzeitig entstehenden Produkte ermitteln lassen. (LIEB. Ann. 218. 361—74.)

**Friedr. Emich**, *Zur Kenntnis des Biguanids*. (Monatsh. f. Chem. 4. 409—14. Mai.)

**E. Du villier**, *Über einige Verbindungen aus der Gruppe der Kreatine und Kreatinine*. Vor kurzem (82. 633) hat der Vf. gezeigt, daß bei der Einwirkung von Cyanamid auf Methylamido- $\alpha$ -Buttersäure und Methylamidoisovaleriansäure Kreatinine, aber nicht Kreatine entstehen. Es war nötig, zu untersuchen, ob diese Reaktion sich auch mit anderen kohlenstoffreicheren Amidosäuren wiederholt, oder ob sie nicht etwa einen Ausnahmefall bildet.

**Methylamido- $\alpha$ -Caprocyamidin**. Kalte und konzentrierte Lösungen von Methylamido- $\alpha$ -Capronsäure (1 Mol.) und Cyanamid (1 Mol.) wurden gemischt und das Gemenge nach Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak längere Zeit stehen gelassen. Nach etwa sechs Wochen beobachtete man, daß die Flüssigkeit sich in eine Masse verwandelt hatte, die der geronnenen Milch glich. Das Gefäß konnte umgekehrt werden, ohne daß etwas herauslief. Unter dem Mikroskop zeigten sich darin eine Menge feiner Nadeln. Diese wurden abgepresst und durch Umkrystallisation aus Wasser gereinigt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Methylamido- $\alpha$ -Caprocyamidins  $\text{NH}=\text{C} < \begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{NH} \end{array} - \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ . Dieses

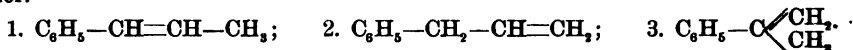
**Caprokreatinin** ist in kaltem Wasser wenig, in heißem Wasser leicht löslich, die Lösungen erstarren sehr leicht beim Erkalten. Wenn die Flüssigkeit nicht zu konzentriert ist, so erhält man eine Krystallisation in feinen, zu seideglänzenden Schuppen vereinigten Nadeln, welche in warmem und kaltem Alkohol sehr leicht löslich sind.

**Äthylamido- $\alpha$ -Caprocyamidin**. Als man Äthylamido- $\alpha$ -Capronsäure auf Cyanamid unter denselben Bedingungen aufeinander einwirken liefs, so bildeten sich nach etwa zwei Monaten einige Krystalle, welche sich bald vermehrten und vergrößerten und zu prächtigen, verzigten Nadeln ausbildeten, die mehrere Zentimeter Länge hatten. Diese Krystalle wurden ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Sie zeigten bei der Analyse die Zusammensetzung  $\text{NH}=\text{C} < \begin{array}{c} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{NH} \end{array} - \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ . Dieses **Caprokreatinin** ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser, woraus es sich in schönen Nadeln abscheidet; sehr löslich in kaltem und warmem Alkohol.

Die Einwirkung der Methylamido- $\alpha$ -Capronsäure und Äthylamido- $\alpha$ -Capronsäure auf Cyanamid giebt also ebenfalls unmittelbar Kreatinine, ohne daß erst die entsprechenden Kreatine entstehen. Sie ist also ganz mit der Einwirkung des Cyanamids auf Dimethylamido- $\alpha$ -Buttersäure und Methylamidoisovaleriansäure zu vergleichen.

Schließlich beschreibt der Vf. noch einige Salze des  $\alpha$ -Oxybutyrocyamins. (C. r. 98. 1583—85. [28.\*] Mai.)

**P. Wispek und B. Zuber**, *Über die Einwirkung von Allylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid*. Nach der Theorie der aromatischen Verbindungen sind drei isomere Allylbenzole möglich. Zwei derselben können vom normalen Propylbenzol abgeleitet werden, das dritte dagegen vom Phenylisopropyl oder dem sogenannten Cumol:



Der Vf. zeigt, daß bis jetzt erst das erste Phenylallyl bekannt ist. Das zweite wurde zwar erwähnt, jedoch scheint es, daß seine Synthese neue Untersuchungen fordert; das dritte ist ganz unbekannt. Das zweite soll nach C. CHOJNACKI (C. r. 76. 1413) durch Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemisch von Allyljodid oder -bromid und Benzol in zugeschmolzenen Röhren bei 100° erhalten werden. Die Vff. wiederholten diesen Versuch, indem sie statt Zinkstaub Aluminiumchlorid anwendeten. Hierbei wurde nicht das er-



wartete Resultat erhalten, sondern es entstand vorwiegend das von SILVA entdeckte *Diphenylpropylen*. Die Versuche wurden deshalb insofern abgeändert, als vorerst Benzol mit Aluminiumchlorid bei Gegenwart einer geringen Menge von trockenem Chlorwasserstoff erwärmt wurde; nachdem sich hierbei die dunkelblutrote Schicht, welche nach GUSTAVSON die Formel  $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_6$  hat, am Grund des Gefäßes gebildet hatte, wurde nach der Abkühlung desselben das mit dem gleichen Volum Benzol verdünnte Allylchlorid tropfenweise eingegossen. Der Versuch wurde in einem äußerlich gut gekühlten und mit einem Rückflusskühler verbundenen Kolben vorgenommen. Nachdem die ganze Menge des Allylchlorids hineingebracht war, wurde das Produkt abdestilliert. Anfangs ging Chlorwasserstoff und Benzol über, dann zwischen 130 und 200° eine schwach gefärbte und fluoreszierende Flüssigkeit, endlich andere, hauptsächlich zwischen 270 und 290° siedende Produkte; im Kolben blieb eine schwarze harzige Substanz. Aus dem zwischen 130 und 200° übergehenden Anteil wurde nach sehr oft wiederholter Destillation in größter Menge eine bei 157,5–158,5° siedende Substanz erhalten, welche sich als *Propylbenzol* erwies. Dieses ist eine farblose, angenehm riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit vom spez. Gew. = 0,8692 bei 17°, deren genaue Untersuchung ergab, daß dieser Kohlenwasserstoff das normale Phenylpropyl ist. (LIEB. Ann. 218. 374–382.)

**Robinet und Colson**, *Untersuchungen über das Mesitylen*. In dieser Arbeit beschreiben die Vff. einen neuen Glykol und zeigen, daß das Dichlorid und Dibromid des Mesitylens, welche durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Mesitylendampf erhalten werden, identisch mit dem Zweifachchlorwasserstoff-, resp. Zweifachbromwasserstoffäther dieses Glykols sind.

*Mesitylenglykol*,  $\text{C}_9\text{H}_7(\text{CH}_2)(\text{CH}_2\text{OH})_2$ ; farblose, klebrige Flüssigkeit von 1,23 sp. Gew. bei 25°. Sie siedet bei 190° (20 mm) und bei 280° (750 mm); im letzteren Falle aber findet teilweise Zersetzung unter Abscheidung von Wasser und Bildung von Kondensationsprodukten statt, welche in Äther löslich und durch Alkohol daraus wieder fällbar sind. Der Mesitylenglykol ist sehr leicht löslich in Alkohol, ferner löslich in seinem zweifachen Gewicht wasserfreiem Äther und seinem 20fachen Gewicht Wasser; Geschmack bitter. Man erhält ihn, wenn man am Rückflusskühler 10 g Mesitylendichlorid (Schmelzpunkt 41,5°) durch überschüssiges, in 300 g Wasser verteiltes Bleicarbonat verseift. Nach sechsstündigem Sieden verdampft man im Wasserbad, löst den Glykol in Äther, trocknet und destilliert. Die im Vakuum bei 190° destillierende Lösung enthält noch Spuren von Chlor. Durch Auflösen in Wasser und Trocknen im Vakuum erhält man ihn rein. Mit rauchender Bromwasserstoffsäure verwandelt sich der Glykol in das bei 66,4° schmelzende Dibromid. Daher können das bei 41,5° schmelzende Dichlorid und das bei 66,4° schmelzende Dibromid, welche früher erhalten wurden, als die Äther dieses Mesitylenglykols betrachtet werden.

*Diacetat*,  $\text{C}_9\text{H}_7(\text{CH}_2)(\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . Dies wird leicht erhalten, wenn man ein Gemenge von Essigsäure, Silberacetat und Mesitylendichlorid mehrere Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Auf Zusatz von kaltem Wasser zu der filtrierten Flüssigkeit scheidet sich ein Öl ab, welches schwerer als Wasser ist; dieses wird mehrmals mit Wasser gemischt und in Äther gelöst, die ätherische Lösung dann über Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck destilliert. Bei 244° geht unter einem Druck von 120 mm ein farbloses, fast geruchloses Öl von brennendem, unangenehmem Geschmack über, dessen spezifisches Gewicht 1,12 bei 20° ist. Dieses Produkt ist das Diacetat des Mesitylenglykols, wie sich aus der Analyse ergeben hat. Ein bekanntes Gewicht davon wurde mit seinem 50fachen Gewicht Wasser gemischt, in welchem soviel Kaliumcarbonat aufgelöst war, als zur Sättigung der in dem Äther enthaltenen Essigsäure nötig war; hierauf wurde das Ganze durch Kochen am Rückflusskühler verseift. Durch Konzentration im Wasserbad erhielt man ein farbloses Öl von dem bitteren Geschmack des Glykols; durch Äther wurde es von dem gebildeten Salz getrennt; letzteres bestand nur aus Kaliumacetat und enthielt keine Spur von Carbonat mehr: das alkalische Carbonat ist also vollständig neutralisiert worden. Die ätherische Lösung wurde nach dem Verdampfen des Äthers mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure behandelt und dadurch vollständig in den Zweifachbromwasserstoffäther vom Schmelzpunkt 66° umgewandelt. Das Öl war demnach nichts anderes, als Mesitylenglykol. (C. r. 96. 1863–64. [25.\*] Juni.)

**Julian Schramm**, *Über die Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe mit einer gesättigten Seitenkette*. Der Vf. hat auf synthetischem Wege folgende Kohlenwasserstoffe dargestellt: das normale Amylbenzol, das Isoamylbenzol und das Hexylbenzol, und aus diesen durch Einwirkung von Brom und Wärme die entsprechenden ungesättigten Verbindungen erhalten: das normale Phenylamylen, das Phenylisoamylen und das Phenylhexylen. (LIEB. Ann. 218. 383–96.)

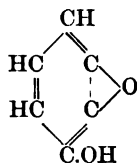
**A. Claparede und Watson Smith**, *Über ein Nebenprodukt bei der Fabrikation von Aurin*. Wenn Aurin aus Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure dargestellt wird, so finden

sich am Deckel der Gefäße weiße Krystalle. Diese sind von den Vffn. analysiert und als *Phenyl-o-Oxalsäureäther*,  $(\text{HO})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{C}=\text{C}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{HO})_2$ , erkannt worden. Der Äther schmilzt bei 123–124°; er bildet sich, wenn Phenol mit wasserfreier Oxalsäure destilliert wird. (Chem. N. 47. 304.)

**P. T. Frankland und T. Turner**, Über die Einwirkung von *Allyljodid* auf *Phenol* bei Gegenwart von *Zink* oder *Aluminium*. Hierbei wurde eine farblose, bei 223–225° siedende Flüssigkeit, *o-Propylphenol*, erhalten. (Chem. N. 47. 304.)

**Oscar Döbner**, Die Verbindungen des *Benzotrichlorids* mit *Phenolen* und *Phenylaminen*. (LIEB. Ann. 217. 223.)

**Bernhard Scheid**, Beiträge zur Kenntnis des *Benzochinons*. (Chinon). Der Vf. hat Versuche angestellt, um über die noch nicht völlig zweifelhafte Konstitution des Chinons besseren Aufschluss zu erlangen. Er ließ darauf Phosphorchlorür, Phosphoroxychlorid und Chloracetyl einwirken und untersuchte die Produkte. Dadurch kommt er zu dem Resultate, daß das Chinon ein Hydroxyl enthalten muß, daß also seine Konstitutionsformel  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O.OH}$  ist. Das O-Atom würde dann zwei H-Atome in dem Kerne des Phenols zu ersetzen haben, und die graphische Formel wäre dann nebenstehende; d. h. das Chinon ist eine dem Glycidalkohol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.OH}$  analoge Verbindung und als *Glycidphenol* aufzufassen. Der Vf. vergleicht damit die von GRAEBE und von FRITZ für das Chinon aufgestellte Formel.



Weiter beschreibt der Vf. die Einwirkung von Chloracetyl auf Hydrochinon, wobei eine Diacetylverbindung entsteht, von Essigsäureanhydrid auf Chinon, und das Verhalten des Chlordiacetylhydrochinons und Chlorhydrochinons zu Argenti-, Blei- und Natriumacetat; ferner das Verhalten des Chlorhydrochinons zu schmelzendem Kaliumhydrat, wobei eine Auswexselung des Chlors gegen Hydroxyl nicht stattfindet; die Einwirkung von Phosgenäther und von Sulfurylhydroxylchlorid auf Chinon und auf Hydrochinon. (LIEB. Ann. 218. 195–231.)

**Wilh. Stadel**, Substitutionsprodukte der *Phenoläther*. In dieser einleitenden Abhandlung giebt der Vf. den Plan einer größeren Untersuchung, welche in die unten (1–6) folgenden Abteilungen zerfällt. Er schickt zugleich eine ausführliche Zusammenstellung älterer Beobachtungen über diesen Gegenstand voraus. (LIEB. Ann. 217. 24–40.)

#### 1. Über einige neue *Phenoläther*:

*o*-Kresoläthyläther,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$       *o*-Kresoläthylenäther,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ;  
*α*-Naphtholmethyläther,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OCH}_3$       *β*-Naphtholmethyläther,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OCH}_3$ ;  
 Phenolbenzyläther,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—O—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$ ;  
*p*-Kresolbenzyläther,  $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—O—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$ ;  
*o*-Kresolbenzyläther,  $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—O—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$ ;  
*m*-Kresolbenzyläther,  $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—O—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$ ;  
*β*-Naphtholbenzyläther,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{—O—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$       *α*-Naphtholbenzyläther. (LIEB. Ann. 217. 40–49.)

2. Über *Nitrokresole* (LIEB. Ann. 217. 49–54).

3. Über *Bromnitro-* und *Bromamidoanisole* und *-phenetole*.

Monobrom-*o*-Nitroanisole,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrNO}_2\text{OCH}_3$       Monobrom-*o*-N-*itrophenetol*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrNO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ ;  
 Dibrom-*o*-Nitrophenetol,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{NO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$       Monobrom-*o*-Anisidin,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{NH}_2)\text{OCH}_3$ ;  
 Dibrom-*o*-Anisidin,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2(\text{NH}_2)\text{OCH}_3$       Dibrom-*o*-Phenetidin,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2(\text{NH}_2)\text{OC}_2\text{H}_5$ ;  
 Monobrom-*p*-Nitroanisole,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrNO}_2\text{OCH}_3$       Monobrom-*p*-Nitrophenetol,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrNO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ ;  
 Dibrom-*p*-Nitrophenetol,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{NO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$       Monobrom-*p*-Anisidin,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{NH}_2)\text{OCH}_3$ ;  
 Monobrom-*p*-Phenetidin, Dibrom-*p*-Anisidin,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2(\text{NH}_2)\text{OCH}_3$ ;  
 Dibrom-*p*-Phenetidin,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2(\text{NH}_2)\text{OC}_2\text{H}_5$ . (LIEB. Ann. 217. 55–74.)

4. Über *Nitrierung* von *Phenoläthern* (LIEB. Ann. 217. 153–81).

5. Über *Nitrophenole* und *Nitrokresole* (LIEB. Ann. 217. 182–217).

6. *Amidokresoläther* (LIEB. Ann. 217. 217–22).

**H. Kolbe**, Einfache Darstellungsweise von *Phenetol*. Vor einer Reihe von Jahren ist im Laboratorium des Vf.'s versucht, Anisol und Phenetol durch Erhitzen konzentrierter wässriger Lösungen von methyl-, resp. äthylätherschwefelsaurem Alkalisalz und Phenolnatrium in einer Retorte mit aufrecht stehendem Kühler darzustellen. Dies Verfahren gab reichliche Ausbeute. Dasselbe ist nicht veröffentlicht außer durch v. MEYER in seinem ausführlichen Lehr- und Handbuche der organischen Chemie 2. 453, und neuerdings vom Vf. in seinem kurzen Lehrbuche der organischen Chemie 389.

Es bedarf zu dieser Darstellung des reinen ätherschwefelsauren Salzes nicht. Man gewinnt gleiche Ausbeute auf folgende Weise: Rohe Ätherschwefelsäure, wie man sie durch

rasches Mischen gleicher Volume konzentrierter Schwefelsäure und starken Alkohols bereitet, wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, darauf soviel Soda neutralisiert, daß die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagiert, und die Salzlösung über freiem Feuer eingedampft, bis reichliche Mengen schwefelsaures Natron auskrystallisiert sind. Die davon warm abgessene Lösung wird, wenn nötig, durch ferneres Eindampfen noch mehr konzentriert, darauf mit dicklicher Lösung von Phenolnatrium vermischt und das Gemisch in einem Autoklav unter sieben Atmosphärendruck einige Stunden auf der Temperatur von  $150^{\circ}$  erhalten. Die Lösung von Phenolnatrium wird durch Vermischen der berechneten Mengen von Phenol und der käuflichen starken Natronlauge von 1,33 spez. Gew. bereitet. Bei Berechnung der erforderlichen Mengen Phenol und ätherschwefelsaurem Salz geht man von der Annahme aus, daß vom verwendeten Alkohol 50 p. c. als ätherschwefelsaures Natron gewonnen sind. Nach Öffnen des Autoklavs sieht man das gebildete Phenetol auf dem halbfesten Salzgemisch schwimmen. Es wird abgehoben, mit Wasser geschüttelt und rektifiziert.

Für Darstellung des Phenetols im großen möchte sich die Benutzung des rohen ätherschwefelsauren Kalkes statt des Natronsalzes empfehlen, welches ebenso reichliche Mengen davon giebt. Auf gleiche Weise läßt sich das *Anisol*, und ohne Zweifel auch *Nitranisol*, resp. *Nitrophenetol* mittels Nitrophenolnatrium gewinnen. (Journ. prakt. Chem. 27. 424—25.)

**H. Kolbe**, Versuche über *Darstellung von Nitrophenetol*. Die am Schluß der vorstehenden Mitteilung über die Einwirkung von Nitrophenolnatrium auf ätherschwefelsaures Kali ausgesprochene Vermutung hat den Vf. veranlaßt, von **Kauder** Versuche hierüber in seinem Laboratorium anstellen zu lassen.

Eine konzentrierte wässrige Lösung nahezu gleicher Moleküle von Nitrophenolnatrium und ätherschwefelsaurem Kali, in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kölbchen im Ölbad von  $160$ — $170^{\circ}$  anhaltend erhitzt und hernach destilliert, liefert nur sehr wenig Nitrophenetol, gleichviel, ob Ortho- oder Parannitrophenol verwendet wurden, auch dann nicht mehr, als dem Gemisch etwas Natronlauge hinzugefügt war.

Als derselbe Versuch unter verstärktem Drucke in hermetisch verschlossenen Glasröhren vorgenommen wurde, explodierten dieselben meist, ehe die Temperatur des Ölades  $150^{\circ}$  erreicht hatte, die mit dem Salze des Orthonitrophenols beschickten ebenso leicht, wie die, welche Parannitrophenolnatrium und ätherschwefelsaures Kali enthielten.

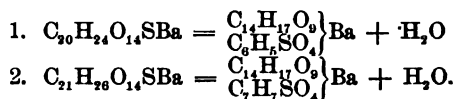
Infolge dieser Erfahrung haben die Genannten Abstand genommen, die Natronsalze der beiden Nitrophenole mit wässrigen Lösungen der ätherschwefelsauren Salze im Autoklav zu erhitzen. — K. glaubt, vor Ausführung dieser Versuche wegen der Gefahr des Explodierens warnen zu sollen. (Journ. prakt. Chem. 28. 62—63.)

**Langlebert**, *Eigenschaften der schleimhaltigen Samen von Lein und Sesam*. Um zu erforschen, wie sich diese Samen nach ihrem Einnehmen auf den Verdauungswegen verhalten, behandelte sie Vf. nacheinander bei verschiedenen Temperaturen mit Wasser, Speichel und Magensaft. Die erweichten, aufgequollenen Samen ließen sich so behandelt leicht zerdrücken, waren jedoch weder innen angegriffen, noch in bezug auf ihre Form verändert: sie waren also nicht verdaut. Die so bis zu ihrem Austritte aus dem Magen vorbereiteten Samen werden von den Darmsäften in der Weise beeinflusst, daß der Samenkern aus seiner Hülle herauskommt und das Öl, von welchem er ja eine beträchtliche Menge (Lein  $\frac{1}{4}$  und Sesam 50 p. c.) enthält, dann eine Emulsion bildet und die reinigende, leicht abführende Wirkung hervorruft, welche die Anwendung von Leinsamen zu konstatieren gestattet. Die schleimhaltigen Samen haben also eine doppelte Wirkung: eine mechanische, fettige im Magen, indem sie die Verteilung des Speisebreies erleichtern, die Absonderung des Magensaftes erregen und so die Magenschwäche bekämpfen. Bei ihrem Durchgang durch die Eingeweide, wo sie vortrefflich zur Emulsionsbildung vorbereitet anlangen, wirken sie in dem Grade abführend, wie es der Eigentümlichkeit des Öles entspricht, das sie enthalten. Sie erfüllen so den doppelten Zweck: zu gleicher Zeit auf Magen und Darm, d. h. auf alle Verdauungswege einzuwirken. (Journ. Pharm. Chim. [5.] 7. 146; Arch. Pharm. [3.] 21. 449.)

**A. Kossel**, *Zur Kenntnis der gepaarten Schwefelsäuren*. Bei der Darstellung der *Chinäthonsäure* aus dem Harn von Hunden, denen Phenetol beigebracht war (80. 603), wurde das Auftreten eines schön krystallisierenden Barytsalzes beobachtet, welches der Vf. jetzt genau untersucht hat. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren wurde dasselbe in reiner weißer Farbe erhalten. Bei  $100^{\circ}$  getrocknet und analysiert, berechneten sich Zahlen für die Formel  $C_{20}H_{24}O_{14}SBa$ , doch enthielt das Salz noch eine geringe Menge Stickstoff. Behufs weiterer Reinigung wurde es durch Zersetzung mit Kaliumsulfat in das Kalisalz umgewandelt und die Lösung des letzteren mit Alkohol versetzt. Dabei krystallisierte chinäthonsaures Kali aus, und aus der alkoholischen Lösung ließ sich ein Barytsalz darstellen, welches nun die Zusammensetzung  $C_{21}H_{26}O_{14}SBa$  besaß; doch war dessen Menge

im Vergleiche mit der des zur Reinigung angewendeten Rohproduktes nur unbedeutend. Es zeigte sich bei weiterer Untersuchung, daß die aus dem Barytsalze dargestellte Kaliverbindung durch Alkohol fast vollständig zerlegt wird in chinäthonsaures Kali einerseits und in das Kalisalz gepaarter Schwefelsäure andererseits, ersteres in Alkohol schwer löslich, letzteres leicht löslich.

Daß in diesem Falle die Bildung eines schwer löslichen Barytdoppelsalzes vorlag, war vollkommen sicher gestellt, als es gelang, aus den beiden durch Alkohol getrennten Komponenten unter Zusatz von Chlorbarium die ursprüngliche Verbindung herzustellen. Die oben angenommenen Formeln dürften hiernach in folgender Weise aufzulösen sein:



Die zuerst analysierte Verbindung steht hinsichtlich ihrer Zusammensetzung der Formel  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_{14}\text{SBa}$  sehr nahe, war trotzdem nicht völlig rein, wahrscheinlich besteht sie aus mehreren durch Krystallisation nicht trennbaren Doppelsalzen. Das zweite Präparat hat die Zusammensetzung eines Doppelsalzes von chinäthonsaurem und kresolschwefelsaurem Baryt, der sichere Nachweis des Kresols konnte wegen der geringen Menge der zu Gebote stehenden Substanz nicht geführt werden.

Das Hauptinteresse der vorliegenden Thatsachen ist unabhängig von der Frage, ob die aufgestellten Formeln genau richtig sind, es liegt in der Möglichkeit, gepaarte Schwefelsäuren einerseits, Glykuronsäuren andererseits mittels des beschriebenen Doppelsalzes aus dem Harn zu isolieren.

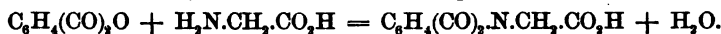
Man darf ferner wohl erwarten, daß die besprochene Erscheinung nicht ohne Analogien dasteht. Es gelingt leicht, durch Zusatz des nach BAUMANN's Verfahren synthetisch dargestellten phenolschwefelsauren Kalis die Chinäthonsäure aus neutraler wässeriger Lösung bei Gegenwart von Chlorbarium größtenteils auszufällen. Der Niederschlag kann aus heißem Wasser umkrystallisiert werden. Bei 110° getrocknet, zeigt derselbe folgende Zusammensetzung:  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_{14}\text{SBa}$ . Ein Doppelsalz von ähnlichen Eigenschaften wurde aus chinäthonsaurem und kresolschwefelsaurem Baryt dargestellt.

Aus den mitgeteilten Befunden geht ferner hervor, daß es ratsam ist, die Ausfällung der gepaarten Schwefelsäure behufs quantitativer Bestimmung nach BAUMANN's Methode stets in saurer, nicht, wie SALKOWSKI vorgeschlagen hat, in alkalischer Lösung vorzunehmen, da in letzterem Falle bei Gegenwart gepaarter Glykuronsäuren ein Verlust durch Bildung des schwer löslichen Doppelsalzes möglich ist. (Ztschr. physiol. Chemie 7. 292—96.)

**Fr. Stengel**, Über einige Salze von drei Dialkylbenzoeschwefelsäuren. In ähnlicher Weise wie G. LAUBE (Jenai'sche Ztschr. f. Naturwissenschaft 13. 39) die Salze der Diäthylessigdischwefelsäure, d. h. die Doppelsalze von Sulfoessigsäure mit Schwefelsäureäther darstellte, hat der Vf. auch die analogen Derivate der Sulfobenzoesäure gewonnen, nämlich die Salze der Diäthylbenzoeschwefelsäure, Dimethylbenzoeschwefelsäure und Dipropylbenzoeschwefelsäure. (LIEB. ANN. 218. 257—69.)

**J. Engelcke**, Über zwei Dialkylisäthiondischwefelsäuren und über Versuche, analoge Verbindungen mit der Benzolsulfonsäure darzustellen. Der Vf. beschreibt in dieser Arbeit die Dimethylisäthiondischwefelsäure und die Diäthylisäthiondischwefelsäure, durch deren Darstellung der Beweis geliefert ist, daß sich auch die Alkoholsulfonsäuren mit neutralen Schwefelsäureäthern zu Doppelverbindungen vereinigen können. Die Versuche, analoge Verbindungen mit der Benzolsulfonsäure darzustellen, führten zu negativen Resultaten. (LIEB. ANN. 218. 269—83.)

**E. Drechsel**, Über die Einwirkung von Phthal säureanhydrid auf Amid osäuren. Phthal säureanhydrid wirkt auf Glykokoll nach der Gleichung:

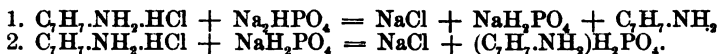


Die entstandene Verbindung, *Phthalylglykokoll*, oder wie der Vf. sie der Kürze und der Analogie mit der Hippursäure wegen zu nennen vorschlägt, *Phthalursäure*, zeichnet sich durch ihr großes Krystallisationsvermögen aus; sie bildet Nadeln von 15—20 cm Länge bei nur 0,5 mm Dicke. Es sind anscheinend rhombische Prismen, die in sehr feine Spitzen auslaufen; in kaltem Wasser wenig, in heißem sehr leicht löslich, leicht auch in Alkohol, aber schwer in Äther; Schmelzp. 191—192°, erstarrt bei ca. 156°. Höher erhitzt, verhält sie sich ähnlich der Hippursäure, giebt ein öliges, krystallinisch erstarrendes Destillat, etwas kohlige Masse und schwachen Geruch nach Benzonitril. Gegen konzentrierte Salzsäure verhält sie sich ganz wie Hippursäure; erhitzt man sie damit einige Stunden im

kochenden Wasserbade, so krystallisiert beim Erkalten der Lösung nur Phtalsäure aus, welche an ihrer Krystallform und dem Verhalten beim Erhitzen leicht als solche erkannt werden kann. Die Phtalsäure ist eine starke Säure, welche kohlen saure Salze mit Leichtigkeit zersetzt; ihre Salze krystallisieren teilweise ganz prachtvoll. Vf. beschreibt das Na- und Ca-Salz und das Platodiammoniumsalz. Von den Krystallen der schweren Metalle krystallisieren das Co-, Mn-, Cd- und Zn-Salz in schönen Tafeln und Prismen, das Ag-Salz weniger gut, das Ni-Salz auch nicht so schön; ebenso das Bleisalz.

Schmilzt man Phtalsäureanhydrid mit *Leucin* zusammen, so wird ebenfalls ein krystallinisches Produkt erhalten. (Journ. prakt. Chem. 27. 418—22.)

**Leo Lewy**, *Verfahren zur Trennung von p-Toluidin und o-Toluidin, sowie des Anilins und p-Toluidins vom o-Toluidin*. (D. P.). Während beim direkten Sättigen der genannten Basen mit Phosphorsäure oder Arsensäure Salze von ungefähr denselben Löslichkeitsverhältnissen sich ergeben, treten bedeutende Unterschiede auf, wenn diese Salze durch doppelte Zersetzung dargestellt werden. Salzsaures Anilin und salzsaures Paratoluidin zersetzen sich mit dem sekundären Natriumphosphat so, daß die sekundären Phosphate der Basen entstehen, also  $(C_6H_5NH_2)_2HPO_4$ . Salzsaures Orthotoluidin liefert dagegen unter gleichen Umständen zu 80 p. c. freies Orthotoluidin, zu 20 p. c. saures phosphorsaures Orthotoluidin:



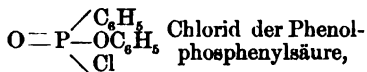
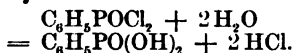
Man versetzt also das Gemisch der salzsauren Salze der Basen mit einer Lösung von Natriumphosphat, bringt den entstehenden Krystallbrei durch Erwärmen in Lösung und hebt die obenauf schwimmende Ölschicht von Orthotoluidin ab. Beim Erkalten krystallisieren die Phosphate des Anilins und Paratoluidins vollständig aus, während das Orthotoluidinsalz gelöst bleibt. Phosphorsaures Natrium gewinnt man bei der Abscheidung der freien Basen immer wieder. Ebenso verhält sich arsensaures Natrium. Man kann auf diese Weise reines Para- und Orthotoluidin aus gewöhnlichem Toluidin, ferner Orthotoluidin, Safraninöl und „Anilin für Rot“ aus den Echappés gewinnen. (Chem. Ind. 6. 137.)

**Ernst Noack**, *Über die Phenylester der phosphorigen Säure*. Der Vf. hat mehrere Verbindungen dieser Art dargestellt und untersucht. In der folgenden Tabelle sind sie mit den von MICHAELIS erhaltenen Phosphenylverbindungen zusammengestellt:

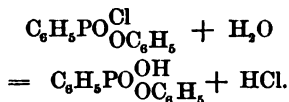
Von MICHAELIS dargestellt:



erhalten aus  $PCl_5H_2Cl_2 + O$ . Farblose Flüssigkeit; Siedepunkt  $258^\circ$ ;  $s = 1,375$ . Schwachen, an Obst erinnernden Geruch. Mit Wasser langsam sich umsetzend zu Phosphenylsäure:



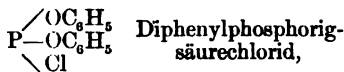
erhalten aus  $C_6H_5POCl_2 + C_6H_5(OH)$ . Dicke, ölige Flüssigkeit. Siedepunkt über  $360^\circ$ . Durch Kochen mit Wasser zersetzt zu krystallisierender Phenolphosphenylsäure:



Von dem Vf. dargestellt:

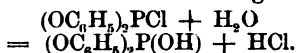


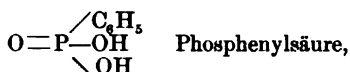
erhalten aus  $PCl_5 + C_6H_5(OH)$ . Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit; Siedepunkt  $216^\circ$ ;  $s = 1,348$ . An der Luft stark rauchend. Geruch wie  $PCl_5$ . Mit Wasser und selbst mit Eis und in Verdünnung stürmische Umsetzung:



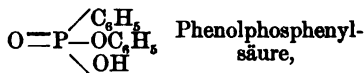
erhalten aus  $PCl_5 + C_6H_5(OH)$ . Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit,  $s = 1,221$ . Siedepunkt wahrscheinlich über  $295^\circ$ . An der Luft rauchend.

Durch Eis lebhafte Zersetzung:

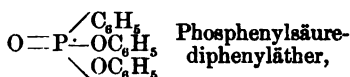




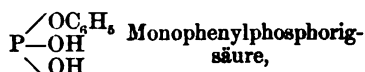
erhalten aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Gut krystallisierende, beständige Verbindung. Schmelztp.  $158^\circ$ . In  $\text{H}_2\text{O}$  löslich und daraus krystallisiert zu erhalten.



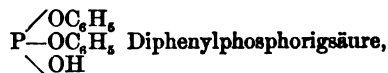
erhalten aus dem Chlorid durch Kochen mit Wasser. Gut krystallisierende beständige Verbindung; Schmelzpunkt  $57^\circ$ . In  $\text{H}_2\text{O}$  schwer löslich; aus wässrigem Alkohol krystallisierend.



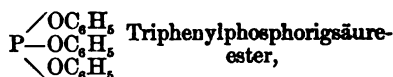
erhalten aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2 + 3\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$ . Gut krystallisierend; Schmelzpunkt  $63,5^\circ$ . Gegen  $\text{H}_2\text{O}$  und Alkalien beständig; unzersetzt destillierbar.



erhalten aus dem Chlorid durch  $\text{H}_2\text{O}$ . Äußerst unbeständig, nicht krystallisierbar. Mit Wasser zerfallend in zusammenkrystallisierende  $\text{H}_3\text{PO}_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$ .



erhalten aus dem Chlorid durch  $\text{H}_2\text{O}$ . Äußerst unbeständig, nicht krystallisierbar. Mit  $\text{H}_2\text{O}$  zerfallend in zusammenkrystallisierende  $\text{H}_3\text{PO}_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$ .



erhalten aus  $\text{PCl}_3 + 3\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$ . Nicht krystallisierbar. Mit  $\text{H}_2\text{O}$  zerfallend in  $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$ ; destillierbar, jedoch nicht ganz ohne Zersetzung.

Dafs den Verbindungen die obigen Formeln zukommen, zeigt der Vf. aus ihrem Verhalten; sie sind Derivate einer für sich noch nicht bekannten symmetrischen phosphorigen Säure,  $\text{P}(\text{OH})_3$ , welche sich von der im freien Zustande existenzfähigen gewöhnlichen phosphorigen Säure  $\text{OP}(\text{OH})_2\text{H}$  durch eine andere Gruppierung der Atome im Molekül unterscheidet. (LIEB. Ann. 218. 85—113.)

### Kleine Mitteilungen.

**Über die hygieinische Beurteilung der Beschaffenheit von Nutz- und Trinkwasser,** von G. WOLFFHÜGEL. (Schluß aus Nr. 29.) Von den bisher anerkannten pathogenen Rizophyten sind noch keine im Trinkwasser nachgewiesen worden. Nur in Kloakenflüssigkeiten oder in Bächen, welche durch starke verunreinigte Zuflüsse zur Kloake geworden sind, sind pathogene Organismen ermittelt, bisweilen auch nur, ohne experimentelle Unterscheidung zwischen Intoxikation und Infektion, vermutet. Mit Sicherheit ist allein von GAFFKY der Bacillus der Kaninchensepticämie im Wasser der Panke aufgefunden und aus Proben desselben rein gezüchtet worden.

Früher galt das Vorhandensein von Mikroorganismen, besonders von Spaltpilzen, als ein schlimmes Zeichen, und sah man ein solches Wasser zum mindesten als verdächtig an. Seitdem man aber weiß, dafs es selbst unter diesen unschuldige giebt, und dafs selbst reines Quellwasser entwicklungsfähige Bakterien oder Sporen derselben enthält, ist uns die Feststellung der Qualität auf Grund des Ergebnisses der mikroskopischen Analyse noch mehr erschwert, besonders da die Pathologie zwischen schädlichen und unschädlichen Formen noch mit Sicherheit nicht entscheiden kann. Die Aufgabe erweist sich um so schwieriger, als man die Schädlichkeit nicht etwa, wie die eines Giftes nach der Menge, in welcher sich die pathogenen Mykrophiten vorfinden, bemessen und ein Wasser, weil es nur vereinzelte dieser Mikroorganismen enthält, für unbedenklich erachten kann. Der Schwerpunkt liegt mithin in der Entscheidung, ob die im Wasser aufgefundenen Mikroorganismen pathogener Natur sind oder nicht.

Es existieren im Wasser auch Mikroorganismen, die sich zwar dem menschlichen Organismus gegenüber indifferent verhalten, aber im Wasser, resp. Boden durch ihren Lebensprozeß toxische Stoffe zu bilden vermögen. Man wird in dem Auffinden dieser Mikrophyten keinen sicheren Beweis für die Schädlichkeit des Wassers erblicken können, weil nur bei einer gewissen Konzentration des Giftstoffes eine Wirkung hervorgebracht wird.

Ein massenhaftes Auftreten von Mikroorganismen, besonders Spaltpilzen, kennzeichnet ein

Wasser als verunreinigt und läßt die Vermutung aufkommen, daß unter den zahllosen kleinsten Lebewesen auch pathogene Formen sich befinden. Solche organisierte Bestandteile können selbst, wenn sie gesundheitsunschädlich sind, zu Plagen für die auf das Wasser angewiesene Gemeinde werden, wofür Berlin durch seine *Crenothrix polyspora* ein Beispiel liefert.

Die morphologische und biologische Untersuchung der suspendierten Teile des Wassers giebt bisweilen einen ergänzenden Bescheid über die Quelle der Verunreinigung oder bemerkenswerte Hinweise bezüglich der Wege, welche zum Teil das Wasser gewandelt ist.

Die einzelnen Gruppen der mikroskopischen Süßwassertierechen stellen an die Natur ihres Nährmaterials ungleiche Ansprüche; so leben die einen von mineralischen, die anderen von organischen Stoffen, die einen von zersetzten, die anderen von fauligen organischen Bestandteilen. Das Vorherrschen der einen oder anderen Art dieser Wesen gestattet mithin einen Rückschluß auf den Grad der Reinheit und die Zusammensetzung des Wassers. Nach ähnlichen Gesichtspunkten hat COHN und HIRT die Brunnenwasser auch in bestimmte Kategorien eingeteilt.

Von den organischen Stoffen neigen besonders die leicht oxydierbaren zu fauligen Zersetzungen, so z. B. hat man bei der Prüfung des Spreewassers und dessen Zuflüsse gefunden, daß die Anzahl der entwicklungsfähigen Keime von Mikrophyten mit der Oxydierbarkeit annähernd zu oder abnimmt. Diese Untersuchungen sind im Kaiserlichen Gesundheitsamte ausgeführt worden und verdienen auch wegen des dabei angewandten neuen Verfahrens der Kultur auf Glasplatten und Zählung der zur Entwicklung gelangten Kolonien unsere Beachtung. Auf diese Weise liefert die mikroskopische Untersuchung gewiß brauchbare Anhaltspunkte, ob sich ein Wasser zur Versorgung eignet.

Da das Wasser hauptsächlich durch direkte oder indirekte Berührung mit dem Menschen Schädlichkeiten aufnimmt, so ist es ratsam, unter Berücksichtigung des günstigen Einflusses, den die natürlichen Reinigungsvorgänge auf die Qualität des Wassers ausüben, die Bezugsquellen der Versorgung möglichst fern von den auf der Erdoberfläche obwaltenden verunreinigenden Einflüssen dort zu suchen, wo das Wasser auf seinen Wegen nur gewinnen kann. Bei der Versorgung mit Grundwasser hat man die Richtung und Geschwindigkeit der Strömung im unterirdischen Wasserbecken als einen wichtigen Gesichtspunkt für das Aufsuchen der Bezugsstelle zu beachten. Wie zur Entnahme aus offenen Wasserläufen nur Stellen sich eignen, welche weder einer direkten Einmündung von Schmutzwässern ausgesetzt sind, noch unter dem Einflusse einer in stromaufwärts gelegenen Abschnitten geschehenden Verunreinigung stehen, so ist der Grundwasserstrom oberhalb der zur Imprägnierung neigenden Örtlichkeit der Erdoberfläche zu erschließen.

Von hervorragender Bedeutung für die Wasserversorgung ist schließlich noch die Frage, ob eine nach fortgesetzter Beobachtung als brauchbar erkannte Bezugsquelle ihre Reinheit auch für spätere Zeiten bewahren wird. Auch hierfür muß die Beachtung der lokalen Verhältnisse ausschlaggebend sein. Man sucht für die Beständigkeit der Qualität darin eine Gewähr, daß nach menschlicher Berechnung die Bezugsquelle voraussichtlich nicht durch die mit der Zeit zu erwartende Ausdehnung des Verbrauchsortes, durch Ansiedelung, durch landwirtschaftliche Bearbeitung oder industrielle Benutzung des Bodens etc. beeinträchtigt werden wird.

Vf. hat in Gemeinschaft mit dem Korreferenten Prof. Dr. TIEMANN folgende Thesen aufgestellt: 1. In allgemein gültigen ziffermäßigen Normen (Grenzwerten) läßt sich nicht angeben, bis zu welcher Menge Wasser von verschiedenen Orten und Bezugsarten einzelne Bestandteile enthalten dürfen, ohne daß sanitäre Bedenken gegen die Verwendbarkeit derselben als Trink- und Nutzwasser zu erheben sind. 2. Für die Beurteilung des Grades der Reinheit ergeben sich geeignete Anhaltspunkte durch Vergleich des analytischen Befundes mit der Zusammensetzung von Wässern der nämlichen Gegend und Bezugsart, welche nachweislich nicht verunreinigt sind. 3. Zur Beschaffung von Grundlagen für solche Vergleiche sind ausgedehnte Erhebungen über die Zusammensetzung der reinen natürlichen Wasser unter Anwendung einheitlicher analytischer Verfahren erwünscht. (Vortrag, gehalten in der 10. Versammlung des deutschen Vereins für öffentliche Gesundheitspflege zu Berlin am 16. Mai 1883; Pharm. C. H. 24. 263—68 und 277—80. Separatdruck.)

**Neues Verfahren, um Eisen mit bronzefarbenen Oxydübersügen zu versehen,** von LEOP. MAYER. Alle bis jetzt bekannten Bronzierungs- oder Brünierungsverfahren — durch Bestreichen von Eisen mit sauren Kupfer- oder Eisenlösungen, Eintrocknenlassen derselben an der Luft, Abbürsten des auf diese Weise gebildeten Rostes und noch mehrmaliges Wiederholen derselben Operationen — geben nur einen mehr oder minder licht oder dunkel rotbraunen Rostüberzug auf Eisengegenständen. Das BARFF'sche Verfahren sowohl, als auch das Erhitzen von Eisengegenständen im überhitzten Wasserdampfe gestattet nur, eine schwarze Eisenoxydoxydulschicht auf Eisen hervorzubringen. Diese beiden letztgenannten Verfahren haben überdies noch den Nachteil, daß sich die Eisenoxydoxydulschicht nach kurzer Zeit vom Eisen ablättert, und nun ein Rosten ermöglicht wird.

Eisengegenstände können leicht durch Eintauchen in Kupferlösungen oder auf galvanischem Wege verkupfert und vermessingt werden; diese Überzüge blättern sich jedoch auch schon

nach kurzer Zeit, besonders wenn die Eisenoberfläche nicht ganz blank geputzt war, wieder los, wenn sie dem Einflusse von feuchter Luft ausgesetzt werden. Mit dem folgenden Verfahren gelingt es leicht, Eisengegenstände, besonders für kunstgewerbliche Zwecke, mit einem schönen bronzefarbenen Oxydüberzuge zu versehen; derselbe widersteht ziemlich gut dem Einflusse von Feuchtigkeit, und man hat es außerdem in der Gewalt, jede gewünschte Bronzefarbe auf einfache Weise herzustellen.

Die blank geputzten und entfetteten Gegenstände werden den Dämpfen von einem erhitzten Gemische von konzentrierter Salzsäure und Salpetersäure (1:1) zwei bis fünf Minuten hindurch ausgesetzt, dann, ohne sie viel zu berühren, auf eine Temperatur von 300—350° erhitzt. Das Erhitzen wird solange vorgenommen, bis die Bronzefarbe auf den Gegenständen sichtbar wird. Nachdem die Gegenstände abgekühlt, werden sie am besten mit Vaseline gut eingerieben und nun noch einmal solange erhitzt, bis die Vaseline anfängt, sich zu zersetzen. Nach wieder erfolgter Abkühlung wird nun der Gegenstand mit Vaseline gut eingerieben. Wenn man die Dämpfe von einem Gemische aus konzentrierter Salzsäure und Salpetersäure auf den Eisengegenstand einwirken läßt, so bekommt man leicht rotbraune Töne. Mischt man jedoch zur Salzsäure noch Essigsäure hinzu und läßt die Dämpfe auf das Eisen einwirken, so kann man Oxydüberzüge erzielen, welche eine schöne bronzegelbe Färbung besitzen. Durch verschiedene Mischungen der Säuren kann man alle möglichen gefärbten Oxydüberzüge von dunkel rotbraun bis licht rotbraun, dunkel braungelb bis licht bronzegelb auf Eisen erzeugen.

Vf. hat auf diese Weise 1,5 m lange T-Stäbe für eiserne Kästen mit solchen Oxydschichten überzogen, und nach zehn Monaten zeigten dieselben, obwohl sie die ganze Zeit hindurch der Einwirkung der mit sauren Dämpfen erfüllten Laboratoriumsluft ausgesetzt waren, nicht die geringste Veränderung. (Pol. J. 248. 249—50. Wien, technische Hochschule.)

**Balling's maſsanalytische Zinkprobe mit Schwefelnatrium und Phenolphthalein.** Die Probe erfordert folgende Operationen: Auflösen von 1—2 g Erz in einer passenden Säure, Einleiten von Schwefelwasserstoff, wenn dadurch zu fällende Metalle vorhanden sind, Kochen des Filtrates mit Kaliumchlorat oder Salpetersäure, Fällung des Eisens mit Bariumcarbonat, Filtrieren, nochmaliges Lösen des zinkhaltigen Niederschlages und Füllen, Ansäuern und Auskochen des Filtrates zur Austreibung freier Kohlensäure, welche die durch Phenolphthalein hervorbrachte Rosafärbung wieder beseitigen würde, genaues Neutralisieren der erkalteten, völlig klaren sauren Lösung bei Zusatz von nur einem Tropfen Rosolensäure,  $C_{20}H_{16}O_8$ , dann vorsichtig von Ätznatron, bis die entstandene gelbe Farbe ohne Trübung verschwindet (bei Trübung muß der Natronüberschuß durch Säure wieder beseitigt werden), was ein Zeichen der Neutralität, Verdünnen auf  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  l, Abpipettieren von 50—100 ccm in einen Kolben, Zusatz von etwas Phenolphthalein,  $C_{20}H_{14}O_4$ , und Zusatz von titriertem Schwefelnatrium bis zum Eintritte einer Blafsrosafarbe der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit. Organische Säuren und Ammoniak beeinträchtigen das Resultat, weshalb das gebrauchte Wasser ammoniakfrei sein muß, daran zu erkennen, daß, wenn man zu 100 ccm Wasser Phenolphthalein und Schwefelnatrium setzt, nach Zusatz des ersten Tropfens von letzterem die entstandene rote Farbe auch nach gutem Durchschütteln bleibt. Bei Anwesenheit von Mangan wird nach Fällung des Eisens ein Auskochen mit Brom notwendig, wobei dann die verbleibende Lösung neutral ist. (B.- und Hüttenm.-Ztg. 24. 283.)

**Über den Wert der Weizenkleie für die Ernährung des Menschen,** von M. RUBNER. Die älteste Methode, das Getreide zur Broterzeugung tauglich zu machen, bestand in der Zertrümmerung des ganzen Kernes, Hülsen wie Mehlkern blieben vereinigt. Derartiges Mehl ist dunkel gefärbt, fühlt sich rau an und schmeckt derb. Geringen Verlust durch Verstäubung abgerechnet, gewinnt man hierbei das Gewicht des angewendeten Kernes an Mehl. Die neueren Methoden liefern zwei Mehlprodukte, ein mehr oder minder weiß gefärbtes Mehl und die blättrige Kleie. Das Ertragnis an Mehl, welches eine bestimmte Menge Korn abwirft, wechselt, abgesehen von der Zusammensetzung des Rohmaterials, sehr mit der technischen Vollendung, in der sich die Mühle befindet. Aber selbst die besten Mühlen erreichen sowohl bei Flachmüllerei als Hochmüllereibetrieb nur eine Ausbeute von rund 80 p. c. an gut verwertbaren Mehlsorten, die übrigen 20 p. c. fallen als Kleie ab. Nun enthält diese nicht etwa nur die cellulosereichen Hülsen, sondern mit diesen vermengt noch Mehleile, ja auch die Hülsen selbst schließen eine sehr beträchtliche Menge von nahrhaften Substanzen, vor allem Eiweiß, fettähnliche und stärkeartige Stoffe ein. Die Kleie enthält somit die wesentlichsten Gruppen der Nahrungstoffe, und zwar nahezu in denselben Verhältnisse, wie sich diese im Mehle selbst finden:



|                           |                           |
|---------------------------|---------------------------|
| 100 Tle. trocknes Mehl    | 100 Tle. trockne Kleie    |
| bestehen aus:             | bestehen aus:             |
| 11,6 Eiweiß               | 13,2 Eiweiß               |
| 1,3 fettähnliche Substanz | 3,0 fettähnliche Substanz |
| 86,4 N-freie Extrakte     | 79,0 N-freie Extrakte     |
| 0,7 Asche                 | 5,0 Asche.                |

Gegen den namhaften Verlust an nährenden Bestandteilen, der durch Abtrennung der Kleie und deren Verwendung als Viehfutter entstehen soll, haben sich viele Stimmen erhoben, und zwar nehmen die Gegner der Kleienabtrennung im wesentlichen zwei Standpunkte ein. Die einen führten Erwägungen an, welche bestimmten physiologischen Vorstellungen über die Bedeutung einzelner Nahrungstoffe ihren Ursprung verdankten, so LIEBIG, der in der Abtrennung der Kleie einen Verlust des Mehles an Nährstoffen hervorhob. Andere sehen wieder darin, daß man die Kleie der menschlichen Nutznießung entziehe, eine beträchtliche Schädigung des Volkswohlstandes. Die Bedeutung einer solchen Frage ermisst man erst, wenn man bedenkt, mit welch außerordentlichen Mengen von Getreide der Unterhalt einer Nation bestritten wird. So verbraucht Deutschland jährlich 650 Millionen Centner Weizen und Roggen zur Vermahlung. Wenn nun in der That die Abtrennung der Kleie als ein Luxus bezeichnet werden müßte, so wäre dies rund einem jährlichen Verluste von 130 Millionen Centnern Getreide gleich zu schätzen. Da der Centner Mehl im Durchschnitte vier Thaler, die Kleie zwei Thaler kostet, so würde durch die Möglichkeit, letztere zur menschlichen Ernährung zu verwenden, ein Gewinn von 260 Millionen Thalern im Jahre an Nationalvermögen erreicht werden. Trotz aller dieser Argumente und Überlegungen ist es im ganzen so geblieben, wie es war; fast jeder, der im stande ist, sich feines Brot zu kaufen, verschmäht das rauhe Kleienbrot. Die Ausdehnung der Hochmüllerei, deren Zweck es ist, feine Mehle zu produzieren, nimmt mehr und mehr zu.

Dennoch kehren in erneuter Form die Anpreisungen der Kleie immer wieder. In jüngster Zeit hat sich in London ein Verein gebildet, der sich Bread Reform League nennt, und dessen Zweck es ist, durch Belehrung dahin zu wirken, daß an Stelle des sonst gebräuchlichen Weißbrotes Brot von Mehl aus ganzem Korne (wheat meat flour) hergestellt wird. Die Bread Reform League geht vom richtigen Gedanken aus, daß größere Partikel den Darmkanal reizen und ihm schädlich sind. Sie entfernt dieselben daher. Das wheat meal ist frei von Spelzen, Schmutz und feinen Strotheilen. Die gemahlten Theilchen sollen möglichst wenig scharfe Ränder und Spitzen haben. Die äußere Haut der Kleie wird durch einen eigenen Prozeß abgetrennt, wobei etwa  $3\frac{1}{2}$  p. c. des Kornes abfallen, und hierzu kommt noch ein weiterer Verlust von 2 bis  $2\frac{1}{2}$  p. c. bei der Vermahlung. Aber die wichtigste Frage, auf die es ankommt, harret noch immer der Beantwortung, ob nämlich jene 20 p. c. des Kornes, welche man mit der Kleie zu entfernen gewohnt war, in der That nicht nur einfachen Ballast für den Magen bilden, wenn sie im Brote verzehrt werden, und ob sie nicht dadurch jene „nachhaltende“ kräftigende Wirkung vortäuschen, die man dem Kleienbrot nachrühmt. Es ist um so wunderbarer, daß man diese Möglichkeit gar nicht in Betracht zog, als doch sowohl LIEBIG, wie auch die Bread Reform League auf die nach Kleienbrot vermehrte Kotausscheidung aufmerksam machen. Die chemische Analyse allein reicht eben nicht zur Beurteilung der Verdaulichkeit eines Nahrungsmittels aus. Ebenso wichtig wie die chemische Zusammensetzung sind die physikalischen und morphologischen Verhältnisse der Nahrungsmittel. Zur Zeit bleibt nur eine Möglichkeit, die Verdaulichkeit eines Nahrungsmittels festzustellen, nämlich das Tierexperiment. Es sind allerdings an Menschen bereits Versuche angestellt worden über die Verdaulichkeit von Pumpernickel, Schwarzbrot und Semmel, wobei sich herausstellte, daß der Pumpernickel, welcher aus Mehl von ganzem Korn gebacken wird, viel schlechter im Darm ausnutzbar ist, als das Schwarzbrot und dieses wiederum schlechter als die Semmel; ja die Unterschiede in der Ausnutzung waren so beträchtlich, daß der an sich billige Pumpernickel demjenigen, der ihn verzehrte, doch teurer zu stehen kam, als das teurere Schwarzbrot, da man für das gleiche Geld mehr assimilierbare Stoffe im Schwarzbrot als im Pumpernickel erhält. Durch das Hinzufügen der Kleie ist in diesem Falle nicht nur kein volkswirtschaftlicher Vorteil, sondern ein entschiedener Nachteil herbeigeführt worden. Es ist aber zu berücksichtigen, daß die Kleienteile im Pumpernickel außerordentlich grob sind, und es fragte sich daher, ob nicht die Ausnutzung der Kleie sich viel günstiger gestalten werde, falls dieselbe möglichst verfeinert im Brote bleibt. Diese Frage hat Verf. durch eine Reihe mustergültiger Versuche zu lösen gesucht. Es wurden zu letzteren drei Mehlsorten verwandt und an einem Menschen die Beobachtungen ausgeführt, der außer dem Brotquantum nur noch ein Liter Bier pro Tag erhielt. Die drei Mehlsorten waren:

1. Die feinste Sorte Mehles, welche nur 30 Proc. Ausbeute des Weizenkornes darstellt.
2. Die Mittelsorte, die 70 p. c. Ausbeute repräsentiert und
3. Eine Sorte von Mehl von ganzem Korn, das wheat meal flour, dessen Bereitung oben besprochen.

Aus diesen Versuchen ergab sich, daß mit der Zunahme an Ausbeute von Mehl auch der Verlust von Nahrungstoffen, welche ungenutzt mit dem Kote abgehen, wächst. Setzen wir den bei Genuß von Brot 1 im Kot auftretenden Stickstoff, der auf Eiweiß zu beziehen ist, gleich 100, und ebenso die unverdaut abgegangenen Kohlenhydrate, so erhalten wir folgendes Ausnutzungsverhältnis der drei Brotsorten:

|          | N im Kot: | Kohlehydrate im Kot: |
|----------|-----------|----------------------|
| 1. Sorte | 100       | 100                  |
| 2. „     | 149       | 208                  |
| 3. „     | 175       | 590                  |

Es sind demnach vorwiegend die Kohlehydrate, welche beträchtlich schlechter ausgenutzt werden und die Hauptmenge der nicht assimilierten Substanz bilden. Was ist der Grund dieser Erscheinung? Das Haupthindernis für die Ausnutzung des in den Hülsen noch vorhandenen Eiweißes und der stickstofffreien Substanzen ist ohne Zweifel die Cellulosewandung der Hülsenzellen. Die einen Teil der Eiweißkörper umschließenden Cellulosehüllen sind deshalb von beträchtlicher Wirkung, weil die mit dem Brote aufgenommenen Eiweißkörper in einem Zustande in den Darmkanal gelangen, der für die Einwirkung der Verdauungssäfte besonders ungünstig ist.

(Schluß folgt.)

**Inhalt:** Balling's maßanalyt. Zinkprobe mit Schwefelnatrium und Phenolphthalein 526. — Clapartede, A., und W. Smith, Nebenprodukt bei der Fabrikat. von Aurin 519. — Döbner, O., Verbb. des Benzoetrichlorids mit Phenolen u. Phenylaminen 520. — Drechsel, E., Einw. von Phthaläureanhydrid auf Amidosäuren 522. — Duvillier, E., Einige Verbb. aus der Gruppe der Kreatine und Kreatinine 518. — Emich, F., Biguanid 518. — Engelsecke, J., Zwei Dialkylsäthionischwefelsäuren 522. — Franchimont, A. P. N., Einwirk. von Brom auf Cellulose und Stärke 514. — Frankland, P. T., u. T. Turner, Einwirk. von Alkyljodid auf Phenol bei Gegenwart von Zink oder Aluminium 520. — Gladstone, J. H., und A. Tribe, Einwirk. von Licht u. Wärme auf Rohr- und Invertzucker 514. — Killian, H., Saccharon und Saccharin 516. — Kolbe, H., Einfache Darstellungswelse von Phenol 520; Darstell. von Nitrophenetol 521. — Kossel, A., Kenntnis der gepaarten Schwefelsäuren 521. — Langlebert, Eigenschaften der schleimhaltigen Samen von Lein und Sesam 521. — Lewy, L., Verfahren zur Trennung von p-Toluidin und o-Toluidin, sowie des Anilins und p-Toluidins vom o-Toluidin 523. — Mayer, L., Eisen mit bronzefarbenen Oxydüberzügen zu versehen 525. — Noack, E., Phenylester der phosphorigen Säure 523. — Robinet und Colson, Untersuch. über das Mesitylen 519. — Rubner, M., Wert der Weizenkleie 526. — Scheid, B., Kenntnis des Benzochinons 520. — Schramm, J., Einw. von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe mit einer gesättigten Seitenkette 519. — Schulze, J., Darstellung von Acetamid und einigen anderen Amidin der Fettsäurereihe 513; Darstell. von Rhodanammonium 514. — Staedel, W., Substitutionsprodukte der Phenoläther 520. — Stengel, Fr., Salze von drei Dialkylbenzoedischwefelsäuren 522. — Wispek, P., und R. Zuber, Einwirk. von Alkylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid 518. — Wolffhügel, G., Die hygienische Beurteilung der Beschaffenheit von Nutz- und Trinkwasser 524. — Zincke, Th., Konstitution der Zuckerarten 516.

## ANZEIGEN.

Für eine schon bestehende **Blutlaugensalzfabrik** wird ein tüchtiger und erfahrener

**Leiter oder Werkführer**

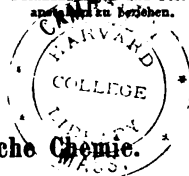
gesucht. Offerten unter U. R. 122 an Haasenstein & Vogler, Leipzig.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6-8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postämter zu beziehen.



## REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

## Wochenbericht.

### 2. Allgemeine Chemie.

**H. Kolbe**, *Kritisch-chemische Gänge*. I. Besprechung der Arbeit von EMIL FISCHER: über das *Caffein*, *Theobromin*, *Xanthin* und *Guanin*. II. Fortsetzung des Aufsatzes: *Was ist Isatin* (S. 533.) (Journ. prakt. Chem. **27**. 408-17; **28**. 37-55, wird fortgesetzt.)

**MacLeod**, Über *Verdampfung im Vakuum*. Der Vf. beschreibt die Mittel, um die Verdampfung im Vakuum zu beschleunigen. (Chem. N. **47**. 303. 29. Juni.)

**J. Kanonnikoff**, Über das *Brechungsvermögen organischer Verbindungen in Lösungen*. Nach LANDOLT'S und BRÜHL'S Untersuchungen hat die Erforschung des Brechungsvermögens chemischer, zumal organischer Verbindungen sehr an Bedeutung gewonnen. Zum Zwecke einer weiteren Aufklärung der von ihnen angeregten Frage unterwarf Vf. die bei der Untersuchung des Brechungsvermögens organischer Verbindungen bereits erzielten Resultate einer eingehenden Prüfung, deren Ergebnis er zum Gegenstande einer vorläufigen Mitteilung (S. 592) machte. In der Meinung, daß das wesentlichste in der Frage über das Brechungsvermögen der Flüssigkeiten hinreichend aufgeklärt sei, wandte er sich in der letzten Zeit an die Untersuchung des Brechungsvermögens verschiedener Körper in Lösungen, wobei er sich der Formel von BIOT:

$$\frac{n'-1}{d} = \frac{100 \frac{N-1}{D} - (100-p) \frac{n-1}{d}}{p}$$

bediente. In dieser Formel bedeutet  $\frac{n'-1}{d}$  das spezifische Brechungsvermögen der gelösten Substanz,  $\frac{n-1}{d}$  — das des Auflösungsmittels,  $\frac{N-1}{D}$  — das der Lösung, und  $p$  die Quantität des gelösten Körpers in 100 Tln. der Lösung.

Vf. hat schon recht viele Substanzen in der angegebenen Richtung untersucht und ist zu dem Resultate gelangt, daß das spezifische Brechungsvermögen der Körper ganz genau aus dem ihrer Lösungen berechnet werden kann, wenn nur die aufgelöste Substanz auf das Lösungsmittel nicht einwirkt. So erhielt er z. B. für den Rohrzucker folgende Werte:

|    | Die Menge des Zuckers<br>in der Lösung | $\frac{n_a - 1}{d}$ | $P \frac{n_a - 1}{d}$ |
|----|----------------------------------------|---------------------|-----------------------|
| 1. | 8,70 p. c.                             | 0,3509              | 120,00                |
| 2. | 11,48 „                                | 0,3541              | 120,17                |
| 3. | 15,00 „                                | 0,3500              | 119,70                |
| 4. | 20,30 „                                | 0,3493              | 119,40.               |

Aus der Formel  $C_{12}H_{22}O_{11}$  berechnet, wird  $R_{n_d} = 119,4$  gefunden. Für Chinasäure fand er:

|    | Die Menge der Säure<br>in der Lösung | $\frac{n_a - 1}{d}$ | $P \frac{n_a - 1}{d}$ |
|----|--------------------------------------|---------------------|-----------------------|
| 1. | 17,95 p. c.                          | 0,3532              | 67,81                 |
| 2. | 9,98 „                               | 0,3537              | 67,91.                |

Aus der Formel  $C_7H_{12}O_6$  berechnet, wird  $R_{n_d} = 68,0$  gefunden.

Dieser Fall ist insofern interessant, als durch ihn die Meinung von der Abwesenheit der doppelten Bindungen in der Chinasäure, gleichwie die Meinung von der Abwesenheit des Einflusses der ringförmigen Bindung der Kohlenstoffatome, wie dieses schon BBÜHL (LIEB. ANN. 200. 228) annahm, bekräftigt wird.

Zu gleichen Resultaten gelangte Vf. bei der Untersuchung des Brechungsvermögens des Camphers, Monobromcamphers, Quercits, des Dulcits, Erythrits, der Camphersäure, Oxalsäure, des Chlorhydrates und vieler anderer Substanzen, wie dieses ausführlich in einer Abhandlung, die er zu veröffentlichen beabsichtigt, mitgeteilt werden soll. (Journ. prakt. Chem. 27. 362—64.)

**E. Mulder**, Über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der chemischen Reaktionen und die Leitungsfähigkeit der Nerven. In neuester Zeit sind interessante Beobachtungen über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der chemischen Reaktionen von BUNSEN, BERTHELOT u. a. gemacht worden. Hierbei erinnert Vf. an Versuche, welche er vor mehreren Jahren mit dem „chemischen Chronometer“ (Scheikundige aantekeningen door E. MULDER 1. 80 und 3. 126) gemacht hat. Diese Versuche führten im Vergleiche mit der relativ geringen Leitungsfähigkeit der Nerven zu der Hypothese, daß es möglich sein dürfte, die Leitungsfähigkeit der Nerven auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit irgend einer chemischen Reaktion zurückzuführen. Diese Hypothese gilt für alle Nerven und setzt zugleich eine genügende Menge von Energie voraus, um die chemische Reaktion einzuleiten und, für den Fall der Fortpflanzung, eine Entwicklung von Energie (Wärme mit oder ohne Elektrizität). Die Reaktion würde dann in eine Linie mit der Entzündung explosiver Körper zu stellen sein. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 2. 93.)

**H. G. L. Van der Meulen**, Über die direkte und indirekte Bestimmung der Zersetzungswärme des Orons. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 2. 69—90.)

**De Fororand**, Bildung des Natriumdiglykolates. Bekanntlich verhält sich die Glykolsäure zugleich als Alkohol und als Säure, und bildet demgemäß zwei Reihen von Salzen, von denen die einen den Acetaten, die anderen den Alkoholaten entsprechen. In einer früheren Arbeit (S. 306) hat der Vf. gezeigt, daß durch Zusatz von überschüssigem Natron zu einer Lösung von neutralem Natriumglykolat eine wahrnehmbare Menge Wärme entwickelt wird, woraus sich die Existenz zweibasischer Verbindungen ableiten läßt. Diese Verbindungen, in denen die Glykolsäure  $C_2H_2(H_2O)_2O_4$  doppelt gesättigt sein würde, sind zugleich neutrale Salze und Alkoholate.

Um das zweibasische Natriumglykolat darzustellen, bereitet man eine schwach gesättigte Lösung von neutralem Natriumglykolat (100 Tle. des Salzes in 110—120 Tln. warmem Wasser) und fügt eine gesättigte (Krystalle abscheidende) Lösung von kaustischem Natron hinzu, und zwar in solcher Menge, daß 2 Äq. Natron auf 1 Äq. neutrales Salz kommen. Man läßt dann das Gemenge im Vakuum mehrere Tage lang stehen. Die ersten Krystalle, welche sich abscheiden, werden bei Abschlus der Luft auf poröse Porzellanplatten gebracht, wodurch die Mutterlauge abgesogen wird. Die Verbindung bildet kleine, sehr zerfließliche Krystallnadeln von der Formel  $C_2H(NaHO_2)NaO_4 \cdot 4HO$ . Beim Auflösen in Wasser (1 Äq. in 6 l) erhielt man  $-0,36$  cal bei  $+20^\circ$  als Lösungswärme. Auf Zusatz einer solchen Menge Schwefelsäure (1 Äq. = 2 l), daß die Hälfte des Natrons dadurch gesättigt wird, entwickeln sich  $+15,17$  cal, worauf die Lösung neutral wird. Man hätte erhalten müssen:  $+15,85^* - 0,71$  cal\*\* =  $+15,14$  cal.

Zuletzt setzte man der erhaltenen Lösung noch soviel Säure zu, wie das erste mal, und erhielt dabei  $+2,19$  cal.

Die Theorie verlangt:

$$+15,85 \text{ cal} - 13,55 \text{ cal}^{***} = +2,30 \text{ cal.}$$

Diese beiden letzten Versuche beweisen, daß die Verbindung ein zweibasisches Glykolat ist.

\* Neutralisationswärme der Schwefelsäure durch Natron, gemessen bei  $+20^\circ$ .

\*\* Einwirkung von 1 Äq. Natron auf 1 Äq. neutrales Glykolat bei  $+20^\circ$ .

\*\*\* Neutralisationswärme der Glykolsäure durch Natron bei  $+20^\circ$ .

Aus der Lösungswärme  $-0,36$  cal und den oben gegebenen Daten berechnet sich:



Durch Trocknen im Wasserstoffstrome bei  $180^\circ$  erhält man diese Verbindung wasserfrei. In diesem Zustande wurde ihre Lösungswärme bei  $20^\circ$  gleich  $+9,18$  cal gefunden. Wie beim wasserhaltigen Salze versetzte man auch hier die Lösung successive mit 2 Äq. Schwefelsäure, wodurch die obigen Zahlen ihre Bestätigung fanden. Aus jener Zahl berechnet sich:

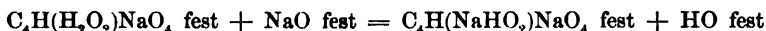


Für die Bildungswärme des neutralen wasserfreien Natronsalzes fand man  $+24,64$  cal (C. r. 96. 649):

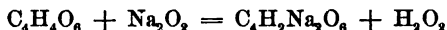


Es folgt daraus, daß das wasserfreie Alkalisalz mit der fast nicht wahrnehmbaren Wärmeentwicklung von  $0,12$  cal gebildet wird. Wenn es sich dagegen mit Wasser zu einem Hydrate verbindet, so beträgt die Bildungswärme  $+6,62$  cal, woraus sich die Bedingungen dieser Bildung erklären.

Wenn man die Bildung des zweibasischen Salzes aus wasserfreiem Natron nach der Gleichung:



berechnet, so erhält man  $+17,27$  cal, welche Zahl genau der Hydratationswärme des wasserfreien Natrons entspricht. Die Reaktion:



würde  $+58,92$  cal entwickeln. (C. r. 96. 1728—30. [11.\*] Juni.)

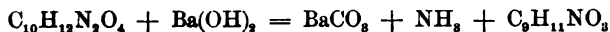
#### 4. Organische Chemie.

**M. Jaffe**, Über die *Tyrosinhydanthonsäure*. Eine Uramidosäure des Tyrosins ist bisher nicht bekannt gewesen. Der Vf. hat ihre Darstellung auf synthetischem Wege versucht und ist in folgender Weise zum Ziel gelangt. Tyrosin wird mit Wasser aufgeschwemmt und bis nahe zum Kochen erhitzt, alsdann cyansaures Kalium in kleinen Portionen in die heiße Flüssigkeit eingetragen, bis alles Tyrosin gelöst ist, und die Lösung beim Ansäuern mit Essigsäure keine Fällung von unverändertem Tyrosin mehr giebt. Die Flüssigkeit, welche nunmehr stark alkalisch reagiert und gewöhnlich eine grünliche Färbung zeigt, wird mit Essigsäure neutralisiert, bis zum Sirup abgedampft und mit absolutem Alkohol ausgekocht. Aus dem alkoholischen Filtrat scheidet sich beim Erkalten allmählich ein Teil der Tyrosincarbaminsäure als Kaliumsalz in Krystallwarzen aus, der größere Teil wird durch Abdampfen der Lösung als sirupöser Rückstand gewonnen. Letzterer wird mit dem krystallinisch ausgeschiedenen Anteil vereinigt, in Wasser gelöst, mit Bleiessig gefällt, der Bleiniederschlag sorgfältig ausgewaschen, mit  $\text{SH}_2$  zersetzt, die vom Schwefelblei abfiltrierte Lösung auf ein kleines Volum abgedampft und zur Krystallisation hingestellt, welche in 24 Stunden beendigt ist. Die so dargestellte Substanz, welche sich durch ihr Verhalten als *Tyrosinhydanthonsäure* charakterisiert, scheidet sich aus konzentrierter Lösung in dicken, glashellen Nadelaggregaten, aus verdünnter Lösung in schönen durchsichtigen, rhombischen Prismen aus, die eine Länge von  $\frac{1}{2}$  Zoll und darüber erreichen. Die Tyrosinhydanthonsäure ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in reinem Äther unlöslich; in alkoholhaltigem Äther löst sie sich ziemlich reichlich. Ihre Lösung besitzt intensiv saure Reaktion und sauren Geschmack. Die trockne Säure ist luftbeständig und kann ohne Veränderung aufbewahrt werden. Sie krystallisiert wasserfrei und giebt mit Alkalien leicht lösliche, mit vielen Metalloxyden unlösliche oder schwer lösliche Salze.

Im Kapillarröhrchen erhitzt, beginnt sie bei  $154$ — $155^\circ$  C. zu schmelzen, doch ist sie bei  $170^\circ$  noch nicht völlig geschmolzen; bei weiterem Erhitzen tritt Zersetzung ein.

Die Säure giebt in wässriger Lösung mit einigen Tropfen MILLON'schem Reagens beim Erwärmen intensive Rotfärbung und einen dunkelroten Niederschlag. Diese Reaktion tritt noch bei sehr großer Verdünnung in voller Schärfe ein. Die Elementaranalyse ergab die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ .

Wird die Säure mit heifagesättigtem Barytwasser im zugeschmolzenen Rohr auf  $160$  bis  $170^\circ$  erhitzt, so spaltet sie sich in Kohlensäure, Ammoniak und Tyrosin nach der Gleichung:



und ist hiernach unzweifelhaft als Tyrosinhydanthonsäure aufzufassen, welcher die Formel  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} OH \\ C_6H_4.NH.CONH_2.COOH \end{smallmatrix}$  zukommt. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 306—314.)

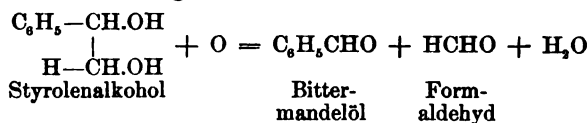
**Th. Zincke**, Beiträge zur Kenntnis der Styrolderivate. Das Styrol,  $C_6H_5$ , steht in sehr nahen Beziehungen zum Stilben,  $C_{10}H_{12}$ ; es ist Monophenyläthylen,  $C_6H_5-CH=CH_2$ , während das Stilben als Diphenyläthylen,  $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$ , angesehen werden muß; die Voraussetzung, daß beide Kohlenwasserstoffe nach vielen Richtungen hin ein analoges Verhalten zeigen werden, liegt daher sehr nahe.

Bei dem Stilben nehmen die eigentümlichen Isomeren, welche einige Derivate desselben zeigen, ein ganz besonderes Interesse in Anspruch; es ist, wie Vf. ausführlich begründet hat (LIEB. Ann. 198. 191), zur Zeit nicht möglich, eine genügende Erklärung für dieselben zu geben; weder die Annahme von sog. physikalischer Isomerie, resp. von Dimorphismus, noch die Annahme der von VAN'T HOFF entwickelten Anschauungen über asymmetrische Kohlenstoffatome sind ausreichend, um das beobachtete Verhalten zu erklären. Es schien daher nicht ohne Nutzen, die bei dem Stilben gemachten Versuche auf das demselben nahestehende Styrol auszudehnen, um so neue Anhaltspunkte zur Beurteilung der mehrfach besprochenen Isomeren zu gewinnen. Namentlich im Hinblick auf die Hypothese von VAN'T HOFF waren derartige Versuche angezeigt, da diese Hypothese zwei verschiedene Derivate von der allgemeinen Formel:  $C_6H_5-CHX-CH_2X$  voraussehen läßt, während unseren jetzigen theoretischen Ansichten zufolge nur eins existieren kann.

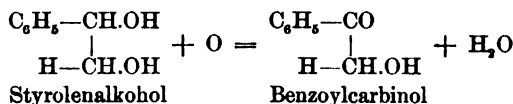
Das Hauptaugenmerk mußte natürlich auf die den Hydrobenzoinen entsprechenden zweiwertigen Alkohole des Styrols gerichtet werden; ganz abgesehen von dem großen Interesse, welches das Vorhandensein von zwei verschiedenen derartigen Alkoholen haben würde, kamen hier noch die etwaigen Umwandlungen unter dem Einfluß von wasserentziehenden Mitteln, sowie das Verhalten bei der Oxydation in betracht.

Die Versuche haben die Existenz nur eines Alkohols,  $C_6H_5-CHOH-CH_2OH$ , ergeben, und in dieser Beziehung tritt also eine Verschiedenheit zwischen dem Styrol und dem Stilben hervor; der erhaltene Alkohol, Styrolenalkohol oder Phenylglykol, schließt sich aber in seinem Verhalten eng an die Hydrobenzoine an, liefert wie diese unter dem Einfluß von wasserentziehenden Mitteln zwei Pinakoline und geht bei der Oxydation mit Salpetersäure in einen Ketonalkohol über.

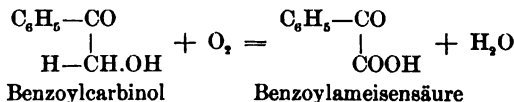
Der Vf. beschreibt die Darstellung des Styrolenalkohols aus Styrolbromid, die Bildung eines Diacetates,  $C_6H_5-C_2H_4(OC_2H_5O)_2$ , eines Dibenzoates,  $C_6H_5-C_2H_4(OC_6H_5O)_2$ , die Einwirkung wasserentziehender Mittel, wobei ein  $\alpha$ - und ein  $\beta$ -Pinakolin entstehen, und die Einwirkung von Oxydationsmitteln: mit Chromsäure erhält man Bittermandelöl und Formaldehyd nach der Gleichung:



mit Salpetersäure bei kürzerer Einwirkung Benzoylcarbinol:



und durch längere Einwirkung Benzoylameisensäure:



(LIEB. Ann. 216. 286—323.)

**A. Nagel**, Über Styroldisulfocyanid,  $C_6H_5-CH.SCN-CH_2.SCN$ . Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Schwefelcyanalkalium auf Styrolbromid; es bildet gelblichweiße Nadeln vom Schmelzpunkt  $101-102^\circ$ ; giebt mit Benzol eine in langen seidenglänzenden Nadeln krystallisierende Verbindung und mit kalter rauchender Salpetersäure oder verdünnter Salpeterschwefelsäure Nitrostyrolisulfocyanid,  $C_6H_4(NO_2)(C_2H_5)(SCN)_2$ . Vf. beschreibt hierauf das Verhalten des Sulfocyanides gegen verschiedene Reagenzien. (LIEB. Ann. 216. 323—328.)

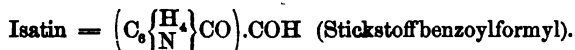
**Wilhelm Staedel**, *Untersuchungen über Ketone der aromatischen Reihe*. Tetranitrodiphenylmethan. Tetranitrobenzophenon. Reduktion des Tetranitrodiphenylmethans. Tetraamidodiphenylmethan. Diamidobenzophenone.  $\beta$ -Diamidobenzhydrol. Dioxybenzophenone. (Lieb. Ann. 218. 339—361.)

**A. G. Perkin**, *Über einige Derivate von Diphenylketonoxyd*. Dasselbe wurde nach dem von W. H. PERKIN (S. 60) beschriebenen Verfahren, nämlich durch Destillieren eines Gemisches von Salicylsäure und Essigsäureanhydrid dargestellt. Beim Konzentrieren der alkoholischen Mutterlaugen von der Reinigung des Körpers blieb eine geringe Menge eines sekundären Produktes zurück. Öfters wurde beobachtet, daß, wenn das Gemisch von Salicylsäure und Essigsäureanhydrid sehr rasch destilliert wurde, die Menge dieses Nebenproduktes größer war, als bei langsamer Destillation. Es wurde zuerst von dem Diphenylketonoxyd bloß durch wiederholte fraktionierte Krystallisation getrennt, später maceerierte man jenes mit kleinen Mengen kaltem Alkohol und verjagte den Alkohol des Filtrates durch Abdampfen. Nach Zusatz von etwas Kali zu Beseitigung einer öligen Substanz filtrierte man nach einiger Zeit die suspendierte feste Masse ab und wusch sie auf dem Filter gut aus. Dieses Produkt wurde dann aus Alkohol krystallisiert, wobei die ersten Krystallkrusten separat gesammelt wurden. Durch eine wiederholte Behandlung gewann man den neuen Körper in langen, dünnen, durchsichtigen Blättchen von schönem Seidenglanz. Die Analyse ergab die Formel  $C_{14}H_{10}O_3$ . In heißem Alkohol ist diese Substanz nur schwer löslich, leichter in Benzin. Sie schmilzt bei  $192^\circ$  und destilliert unter teilweiser Zersetzung. Wird sie mit alkoholischem Kali gekocht, so entsteht das Kalisalz einer Säure, welche nach dem Fällen mittels Salzsäure die Zusammensetzung  $C_{14}H_8O_4$  hat. Ihr Schmelzpunkt ist  $275^\circ$ . Sie sublimiert in glänzenden Nadeln und läßt sich fast ohne Zersetzung destillieren. In Alkohol ist sie schwer löslich. Durch Schmelzen mit kautistischem Kali geht sie in Salicylsäure über. Der Vf. stellte davon das Silbersalz dar, wodurch die Formel  $C_{14}H_8O_4$  bestätigt wurde. Die Konstitution dieser Säure ist vielleicht  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} C_6H_4 \text{COOH}$ .

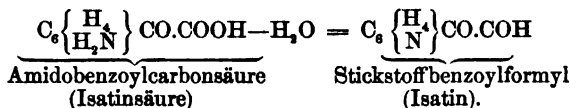
Aus dem *Diphenylketonoxyd*,  $C_{18}H_{10}O_2$ , stellte Vf. durch Einwirkung von Salpetersäure das *Dinitrodiphenylketonoxyd*,  $C_{18}H_6(NO_2)_2O_2$ , dar und verwandelte dies durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure in *Diamidodiphenylketonoxyd*,  $C_{18}H_8(NH_2)_2O_2$ , von welchem das Platindoppelchlorid dargestellt wurde. Durch Einwirkung von Salzsäure wurde eine Sulfosäure erhalten, welche das Barytsalz,  $C_{18}H_8O_2Ba(SO_3)_2$ , gab, und endlich erhielt man durch Einwirkung von Brom das *Dibromdiphenylketonoxyd*,  $C_{18}H_6(Br)_2O_2$ . (Journ. Chem. Soc. 43. 187—194.)

**H. Kolbe**, *Was ist Isatin?* Zu welchen Körperklassen das Isatin gehört, welches seine näheren Bestandteile sind, welche Funktionen diese in der Verbindung haben, und wie wir uns dieselben zum Molekül Isatin vereinigt zu denken haben — auf diese Fragen ist noch immer keine verständliche, befriedigende Antwort gegeben. Die sehr bemerkenswerte Bildungsweise des Isatins aus Isatinsäure durch Abspaltung von Wasser, von welcher man hoffen durfte, daß sie über die Konstitution des Isatins Aufschluß geben werde, zumal nachdem erkannt war, daß die Isatinsäure nichts anderes, als Amidobenzoylcarbonsäure ist, hat bei den Strukturchemikern keinen fruchttragenden Boden gefunden.

Vf. faßt das Ergebnis seiner Spekulation über die Konstitution des Isatins in den Worten zusammen: „*Isatin ist Stickstoffbenzoylformyl*“, d. h. es ist eine Verbindung von Formyl mit Benzoyl, welches letztere eins seiner Wasserstoffatome durch ein Atom einwertigen Stickstoffes ersetzt enthält; er giebt dieser Vorstellung durch folgende Formel symbolischen Ausdruck:



Er stellt sich vor, daß, wenn Isatinsäurehydrat in Wasser und Isatin zerfällt, die zwei Wasserstoffatome des Amids es sind, welche mit dem Hydroxylsauerstoffatome des Carboxyls sich zu Wasser vereinigen, und daß dadurch das Carboxyl zu Formyl wird, was folgende Gleichung veranschaulichen mag:

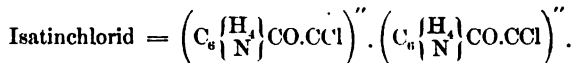


Der umgekehrte Prozeß geht von statten, wenn Isatin unter dem Einflusse starker Basen wieder zu Isatinsäure wird. Das Stickstoffatom nimmt dann wieder zwei Atome Wasserstoff auf, bildet damit Amid, und aus dem Formyl, welches sich mit dem Sauer-

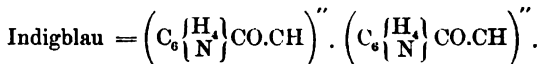
stoffe des Wassers vereinigt, wird wieder Carboxyl. Ähnliche Beziehungen walten ob zwischen Cumarin und Cumarsäure und zwischen noch anderen Verbindungen.

Es wird viel von der ketonartigen Natur des Isatins geredet, und man hat die Ähnlichkeit mit den Ketonen hauptsächlich darin gefunden, daß das Isatin sich, wie Ketone, mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen vereinigen. Diese Fähigkeit widerspricht nach des Vf's. Erachten nicht der Ansicht, daß das Isatin eine Formylverbindung sei. Haben doch die Formylverbindungen, und speziell die Aldehyde, jene Eigenschaft in noch höherem Maße, als die Ketone.

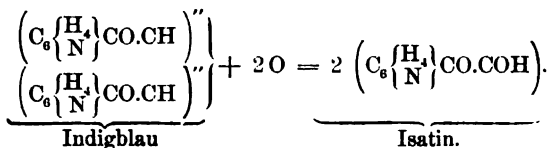
Wenn Isatin durch Erhitzen mit Fünffachchlorphosphor zu Isatinchlorid wird, so tritt Chlor an die Stelle von Sauerstoff und Wasserstoff des Formyls. Es entsteht aber kein wirkliches Substitutionsprodukt des Formyls, sondern ein neuer Atomkomplex, das dreiwertige gechlorte Methin,  $C_6H_4NCOCl$ , welches, in Verbindung mit dem unverändert gebliebenen Stickstoffbenzoyl, das zweiwertige Radikal: Stickstoffbenzoylchloromethin erzeugt, wovon zwei Atome, sich absättigend, das Molekül Isatinchlorid geben:



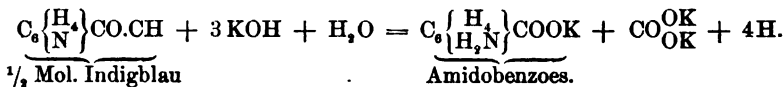
Dadurch, daß in dem Molekül Isatinchlorid die zwei Atome Chlor gegen Wasserstoff ausgetauscht werden, entsteht das Molekül von *Stickstoffbenzoylmethin*, d. i. *Indigblau*:



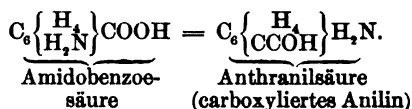
Die Oxydation des Indigblaues zu Isatin erklärt sich durch die Annahme, daß das Methin des ersteren aus dem betreffenden Oxydationsmittel Sauerstoff aufnimmt und damit Formyl erzeugt, welches mit dem unverändert gebliebenen Stickstoffbenzoyl das Isatin giebt, was folgende Gleichung ausspricht:



Die Umwandlung des Indigblaues (resp. Isatins) durch Erhitzen mit Kalihydrat in Anthranilsäure, und dann weiter zu Anilin, wird durch folgende Gleichung interpretiert:



Vf. stellt sich vor, daß bei diesem Prozeß zugleich eine molekulare Umsetzung der beiden Bestandteile der Amidobenzoësäure, des Amids und Carboxyls, in dem Sinne von stattent geht, daß aus jener Amidobenzoësäure die isomere Verbindung: carboxyliertes Anilin, Anthranilsäure, wird, im Sinne der Gleichung:



Bei jener Umwandlung des Indigblaues durch Kalihydrat in Amidobenzoësäure assimiliert das Stickstoffatom des Stickstoffphenyls von den disponiblen Wasserstoffatomen zwei, um damit Amidophenyl zu bilden; aus dem Carbonyl wird, durch Hinzutreten von Hydroxyl, Carboxyl, und das Methin wird derart zerstört, daß kohlen-saures Kali und Wasserstoffgas resultieren.

Die von BAEYER unlängst beschriebenen (Ber. chem. Ges. 15. 2093 ff.) Substitutionsprodukte des Isatins, welche Brom, Alkoholradikale und Acetyl enthalten, stehen mit des Vf's. Ansicht von der Konstitution des Isatins in völligem Einklange, nur giebt er ihnen eine andere Deutung wie BAEYER.

Die Beziehungen des Isatins zu den drei, durch successive Reduktionsprozesse daraus hervorgehenden Produkten, dem sog. Dioxindol, Oxindol und Indol gestalten sich außer-



ordentlich einfach und sind leicht interpretiert, wenn man von der Hypothese ausgeht, daß das Isatin die Formylverbindung von Stickstoffbenzoyl ist, und wenn man die Beziehungen des Benzoyls zum Benzyl (dem phenylierten Methyl) würdigt, welche sich in den zwei Formeln aussprechen:

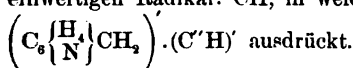


Zwischen dem Stickstoffbenzoylformyl,  $\text{C}_6\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\right\}\text{CO.CO.H}$ , und dem Stickstoffbenzylformyl,  $\text{C}_6\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\right\}\text{CH}_2.\text{CO.H}$ , dem sog. Oxindol, steht in der Mitte das Dioxindol, d. h. Stickstoffbenzylformyl, welches eins der beiden Wasserstoffatome in dem Gliede:  $\text{CH}_2$ , durch ein Atom Hydroxyl substituiert enthält, oder, wenn man will, das Stickstoffbenzoylformyl, dessen Carbonylsauerstoff durch die zwei einwertigen Radikale: ein Atom Wasserstoff und ein Atom Hydroxyl, substituiert ist, wie die Formel:  $\text{C}_6\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\right\}\text{C(H.OH).CO.H}$  ausdrückt.

Demnach faßt der Vf. das Isatin, Dioxindol und Oxindol als analog konstituierte Formylverbindungen auf und drückt ihre rationelle Zusammensetzung durch folgende Formeln aus:

|            |                                                                                                              |                            |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| Isatin:    | $\text{C}_6\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\right\}\text{CO.CO.H}$          | Stickstoffbenzoylformyl.   |
| Dioxindol: | $\text{C}_6\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\right\}\text{C(H.OH).CO.H}$     | Stickstoffoxybenzylformyl. |
| Oxindol:   | $\text{C}_6\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\right\}\text{CH}_2.\text{CO.H}$ | Stickstoffbenzylformyl.    |

Das Indol, welches keinen Sauerstoff enthält und aus dem Oxindol durch Destillation mit Zinkstaub hervorgeht, betrachte ich als Verbindung des Stickstoffbenzyls mit dem einwertigen Radikal:  $\text{CH}$ , in welchem der zweiwertige Kohlenstoff fungiert, was die Formel:



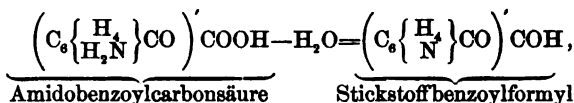
Folgende Zusammenstellung obiger Bezeichnungen und Formeln, welche der Vf. als Ausdrücke seiner Ansichten über die chemische Konstitution des Isatins und nahe verwandter Verbindungen gewählt hat, ist bestimmt, den Überblick zu erleichtern:

|                |                                                                                                                                     |                                          |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Indol:         | $\left(\text{C}_6\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\right\}\text{CH}_2\right)'.(\text{C}'\text{H})'$ |                                          |
| Oxindol:       | $\text{C}_6\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\right\}\text{CH}_2.\text{CO.H}$                        | Stickstoffbenzylformyl                   |
| Dioxindol:     | $\text{C}_6\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\right\}\text{C(H.OH).CO.H}$                            | Stickstoffoxybenzylformyl                |
| Isatin:        | $\text{C}_6\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\right\}\text{CO.CO.H}$                                 | Stickstoffbenzoylformyl                  |
| Isatinsäure:   | $\text{C}_6\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\right\}\text{CO.COOH}$                                 | Amidobenzoylcarbonsäure                  |
| Isatinchlorid: | $\left(\text{C}_6\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\right\}\text{CO.CCl}\right)''$                   | Molekül von Stickstoffbenzoylchlormethin |
|                | $\left(\text{C}_6\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\right\}\text{CO.CCl}\right)''$                   |                                          |
| Indigblau:     | $\left(\text{C}_6\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\right\}\text{CO.CH}\right)''$                    | Molekül von Stickstoffbenzoylmethin.     |
|                | $\left(\text{C}_6\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\right\}\text{CO.CH}\right)''$                    |                                          |

Über die Konstitution des Indigweißs wagt Vf. zur Zeit eine Hypothese nicht auszusprechen.

In einer Nachschrift bemerkt der Vf., daß E. v. MEYER in dem noch unedierten Schlußhefte des zweiten Bandes seines ausführlichen Lehr- und Handbuches der organischen Chemie eine andere Ansicht über die Konstitution des Isatins in den Vordergrund gestellt hat, über welche er mit des Genannten Einwilligung kurz berichtet.

**E. v. Meyer** teilt nicht **KOLBE'S** Ansicht, daß, wenn beim Übergange der unbeständigen Amidobenzoylcarbonsäure in Isatin das Amid der ersteren seinen Wasserstoff an ein Sauerstoffatom des Carboxyls abgibt, um damit Wasser zu bilden, der Stickstoff damit zu einem einwertigen Elemente wird, und als solches die Stelle des vorher durch Amid vertretenen Wasserstoffatoms im Phenylradikal einnimmt, was die Gleichung ausdrückt:



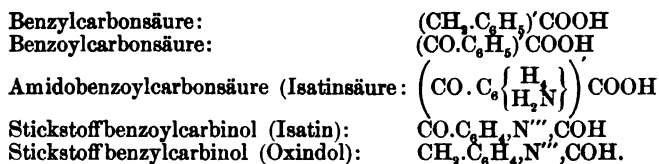
sondern daß der Stickstoff fortfahre, im Isatin als dreiwertiges Element zu fungieren.

Derselbe ist der Meinung, daß es der Sauerstoff des Carbonyls der Isatinsäure sei, welcher sich bei der Bildung des Isatins mit den zwei Wasserstoffatomen des Amids verbinde, und daß Isatin nicht als eine Formylverbindung, wie Vf. dasselbe interpretiert hat, sondern als Repräsentant einer neuen Klasse von Alkoholen aufzufassen sei.

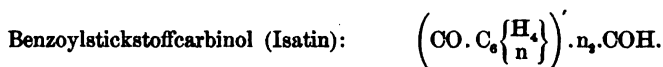
Derselbe ist weiterhin der Ansicht, daß, wie beim Übergange einer Carbonsäure in den zugehörigen Alkohol das Sauerstoffatom des Carbonyls sich gegen zwei Atome Wasserstoff austauscht, so im vorliegenden Falle der seines Wasserstoffes beraubte dreiwertige Stickstoff des Amids mit zwei seiner Affinitäten das eliminierte Sauerstoffatom ersetzt, mit der dritten Affinität aber die Stelle des einwertigen Amids einnimmt, daß hier also das dreiwertige Stickstoffatom als Kopula fungiert, ähnlich wie das zweiwertige Sauerstoffatom im Äthylenoxyd:  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$  zur Hälfte dem einen, zur Hälfte dem anderen Methylen angehört. Beide Fälle unterscheiden sich insofern, als im Äthylenoxyd ein zweiwertiges, im Isatin ein dreiwertiges Element die Kopula bildet.

Denkt man sich im Äthylenoxyd dessen Sauerstoffatom durch zwei Wasserstoffatome ersetzt, so resultiert das Molekül Methyl:  $\text{CH}_2\text{OCH}_2 - \text{O} + \text{H}_2 = \text{CH}_2\text{CH}_2$ .

Wenn es gelingt, in gleicher Weise das Stickstoffatom des Isatins durch drei Atome Wasserstoff zu ersetzen, so wird voraussichtlich zunächst der Alkohol der Benzoylcarbonsäure und hieraus durch weitere Substitution der Benzylalkohol hervorgehen. Folgende Formeln sollen die Beziehungen der genannten Verbindungen veranschaulichen:



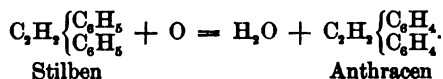
Die obige Auffassung von der Konstitution des Isatins wird leichter verständlich, wenn man an Stelle des Symbols N für den dreiwertigen Stickstoff die drei kleinen Buchstaben: nnn in die Formel stellt, von denen jeder ein Drittel Atom Stickstoff repräsentiert. Die Formel für die Zusammensetzung des Isatins gewinnt dann folgende Gestalt:



Wenn diese letztere Hypothese über die Konstitution des Isatins die richtige ist, was experimentell unsicher zu eruieren sein wird — und Vf. verkennt nicht, daß sie vor derjenigen Vorzüge hat, welche er selbst oben ausgesprochen — so ist uns damit der Ausblick auf eine neue Klasse substituierter Alkohole eröffnet, deren Untersuchung reiche Früchte verspricht. (Journ. prakt. Chem. 27. 490—497.)

**O. Henzold**, Über eine neue Bildungsweise des Anthracens. Auf Veranlassung von **E. von MEYER** versuchte der Vf. die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Benzyläthyläther. Erwärmt man ein Gemenge beider Körper am Rückflusskühler, so tritt eine heftige Reaktion ein; nachdem diese nachgelassen hat, erhitzt man stärker und destilliert das Produkt. Das halbste Destillat wird durch Absaugen von unzersetztem Benzyläther und einem Öl, dessen Natur noch nicht festgestellt ist, befreit, sodann mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert und schließlic durch vorsichtige Sublimation gereinigt. So dargestellt, bildet der Körper zarte, glänzende monokline Blättchen, welche, aus Benzol umkrystallisiert, bei 208° schmelzen und der Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  entsprechen. Ein Vergleich dieses Körpers mit sublimiertem, reinem Anthracen (aus Steinkohlenteer), sowie der aus beiden Proben dargestellten Pikrinsäureverbindungen ergab völlige Übereinstimmung. Ein

weiterer Beweis dafür, daß die aus dem Benzyläthyläther hervorgegangene Verbindung Anthracen ist, wurde durch Oxydation derselben zu Anthrachinon (mittels Chromsäure in Eisessiglösung) erbracht. Diese Entstehung von Anthracen aus Benzyläthyläther mittels wasserfreier Phosphorsäure läßt sich wohl dadurch erklären, daß das aus jenem naszierende Stilben durch letztere gemäß folgender Gleichung oxydiert wird:



Das Produkt obiger Reaktion enthält reichlich phosphorige Säure, welche durch Reduktion der Phosphorsäure erzeugt ist. (Journ. prakt. Chem. 27. 518—520.)

**K. Mandelin**, Über *Violaquercitrin*, ein neues Glykosid. Mit diesem Namen bezeichnet der Vf. einen gelben Farbstoff, welchen er aus der *Viola tricolor* var. *arvensis* folgendermaßen dargestellt hat. Das Kraut (20 Pfd.) wurde in grob gepulvertem Zustande zweimal mit 96 prozentigem Alkohol warm extrahiert, die erhaltenen Auszüge wurden filtriert und der Alkohol im luftverdünnten Raume abdestilliert. Der dunkelgrüne, chlorophyll- und fettreiche Destillationsrückstand gab, mit warmem, destilliertem Wasser behandelt, eine dunkelbraune Lösung. Bei der Ausschüttelung dieser Lösung mit Benzin — behufs der Salicylsäuregewinnung — schied sich der gelbe Farbstoff in Form einer hellgelben Masse aus, die, unter dem Mikroskope betrachtet, aus feinen, nadelförmigen Krystallen bestand. Diese wurden abfiltriert und durch Waschen zuerst mit benzinhaltigem, später mit reinem Wasser von der anhaftenden Flüssigkeit befreit. Die so gewonnenen Krystalle waren in Alkalien sehr leicht und mit intensiv gelber Farbe löslich, auch in kochendem Wasser lösten sie sich und schieden sich aus diesem beim Erkalten wieder aus. Aus der Lösung in Alkalien war die Substanz durch Säuren in der scheinbar ursprünglichen Krystallform wieder fällbar. Ein Teil der Krystalle wurde zur weiteren Reinigung aus kochendem Wasser zweimal umkrystallisiert. Dadurch wurden sie zwar heller, doch sonst mit den schon erwähnten Eigenschaften gewonnen. Die weitere Untersuchung dieses Körpers erwies, daß derselbe stickstofffrei und glykosidisch ist. Er gab beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren einen gelben, in Wasser kaum löslichen Niederschlag und ein beim Erwärmen alkalische Kupferlösung reduzierendes Filtrat.

Das in Wasser fast unlösliche Spaltungsprodukt erwies sich identisch mit dem aus Quercitrin dargestellten Quercetin, und zwar entstehen bei der Spaltung auf 1 Mol. Quercetin 3 Mol. Zucker. Hieraus und aus der Elementaranalyse berechnet sich die Formel  $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{O}_{24}$  für das Violaquercitrin.

Von den Glykosiden des Quercetins waren bisher bekannt: das Quercitrin (aus *Quercus tinctoria*), das Rutin (aus den Blättern von *Ruta graveolens*), das Robinin (aus den Blüten von *Robinia pseudacacia*) und das Queraescitrin (aus den Blättern der *Roskastanie*). Von diesen zeigt das Rutin wegen des quantitativen Verhältnisses von Zucker zum Quercetin noch die relativ größte Ähnlichkeit mit dem Violaquercitrin, kann aber doch nicht mit diesem identifiziert werden, weil der aus dem Rutin abgespaltene Zucker nicht gärungsfähig ist, wohl aber der aus dem Viologlykosid. (Pharm. Ztschr. f. Rufsl. 22. 329—34.)

**Adolf Spiegel**, Über die *Vulpinsäure*. MÖLLER und STRECKER haben der Vulpinsäure die Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8$  gegeben und die Zersetzungen studiert, welche sie unter dem Einflusse von Kalilauge oder Barytwasser erleidet. Es ergab sich, daß die Endprodukte beider Zersetzungen dieselben sind: Toluol, Oxalsäure, Kohlensäure und Methylalkohol. Das stete Auftreten von Methylalkohol ließ den Vf. vermuten, daß die Vulpinsäure der Monomethyläther einer zweibasischen Säure sei. In der That gelang es ihm, sie zu dieser Säure zu verseifen und die letztere, welche er *Pulvinsäure* nennt, zu isolieren.

Der Vf. beschreibt in der vorliegenden Abhandlung die Darstellung der Vulpinsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_8\cdot\text{CH}_3$ , aus der Flechte *Cetraria vulpina* und die Umwandlung derselben in Pulvinsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_8$ , durch Kochen mit Kalkmilch. Von letzterer wurden verschiedene Salze, sowie das Anhydrid (Lakton)  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4$  dargestellt. Ferner die sauren Äther:

$\alpha$ -Monomethylpulvinsäure (Vulpinsäure) und  $\alpha$ -Monäthylpulvinsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_8\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ,  
 $\alpha$ -Pulvinaminsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{NO}_8\cdot\text{NH}_3$ ,  
 Isovulpinsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_8\cdot\text{CH}_3$ .

Die neutralen Äther:

Dimethylpulvinsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_8\cdot(\text{CH}_3)_2$ ,  
 Acetylmethylpulvinsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_8\cdot(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{CH}_3$ .

Im zweiten Teile seiner Arbeit beschreibt der Vf. die Reduktionsprodukte der Pulvinsäure, deren Zusammengehörigkeit unter sich und mit der Pulvinsäure nicht nur aus der

Zusammensetzung, sondern auch aus der Ähnlichkeit ihrer Eigenschaften und der Fähigkeit, Laktone zu bilden, hervorgeht. Sie entstehen aus der Pulvinsäure in folgender Ordnung:

| Säuren                       |                   | Laktone           |
|------------------------------|-------------------|-------------------|
| 1. Pulvinsäure               | $C_{18}H_{12}O_6$ | $C_{18}H_{10}O_4$ |
| 2. Carboxylcornicularsäure   | $C_{18}H_{12}O_5$ | $C_{18}H_{12}O_4$ |
| 3. Cornicularsäure           | $C_{17}H_{14}O_3$ | $C_{17}H_{12}O_2$ |
| 4. Dihydrocornicularsäure    | $C_{17}H_{16}O_3$ | $C_{17}H_{14}O_2$ |
| 5. Isodihydrocornicularsäure |                   |                   |
| 6. Tetrahydrocornicularsäure | $C_{17}H_{18}O_3$ | $C_{17}H_{16}O_2$ |
| 7. Diphenylbaldriansäure     | $C_{17}H_{16}O_2$ | --                |

Der Name Cornicularsäure ist der synonymen Benennung der Flechte *Cornicularia vulpina* Decand. entlehnt.

Schließlich handelt die Abhandlung von der Konstitution der Vulpinsäure und Pulvinsäure. (LIEB. Ann. **219**. 1—56.)

C. H. Wood und E. L. Barret, Einiges über die Chinaalkaloide: Prüfung des Chinins auf Reinheit. (Chem. N. **48**. 4—6. 6. Juli.)

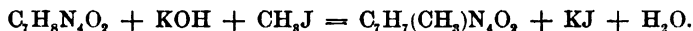
Hanriot, Säure, die bei der Oxydation des Strychnins entsteht. Durch Behandlung des Strychnins mit Kaliumpermanganat entsteht eine stickstoffhaltige, nicht krystallisierbare Säure, zu deren Darstellung man am besten folgendermaßen verfährt. Die neutrale Lösung des Strychninsalzes wird in einen großen, durch Wasser gekühlten Ballon gebracht und allmählich mit kleinen Mengen Kaliumpermanganat versetzt, bis dieses nach etwa zehn Minuten nicht mehr entfärbt wird. Die Flüssigkeit wird dann von dem abgeschiedenen Mangansuperoxyd dekantiert, dann filtriert und der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen. Die vereinigten filtrierten Lösungen werden eingedampft und der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, in welchem sich die neue Säure löst. Eine sehr gute Ausbeute wurde erhalten, als man die von dem Mangansuperoxyd abfiltrierte Flüssigkeit mit Kupfersulfat fällte. Man erhielt hierdurch einen voluminösen Niederschlag, welchen man an der Filterpumpe wusch, trocknete, und von neuem mit Alkohol, dann mit Wasser auswusch. Zuletzt wird er in Alkohol suspendiert und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die von dem Schwefelkupfer abfiltrierte alkoholische Lösung liefert die unreine Säure. Um sie zu reinigen, wird sie mit verdünntem Ammoniak neutralisiert und die Lösung im Vakuum eingedampft. Das Ammoniaksalz giebt dann mit löslichen Blei-, Silber- und Kupfersalzen Niederschläge, aus denen man leicht die Säure wieder abscheiden kann. 25 g Strychnin liefern etwa 12 g Säure. In freiem Zustand entspricht ihre Zusammensetzung der Formel  $C_{11}H_7NO_8 \cdot H_2O$ ; bei 100° verliert sie 1 Mol. Wasser. Sie ist löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkalien und Säuren. Das Silbersalz,  $C_{11}H_7AgNO_8 \cdot H_2O$ , ist amorph, im Lichte sehr beständig, schwach löslich in Wasser, leicht löslich in Säuren. Um die Konstitution dieser Säure festzustellen, beabsichtigt der Vf., ihre Oxydation durch Destillation mit Kalk noch weiter fortzusetzen, worüber er bald Mitteilung machen wird. (C. r. **96**. 1671—73. [4.\*] Juni.)

A. Ladenburg, Die Konstitution des Atropins. I. Synthese des Atropins aus seinen Spaltungsprodukten. a) Einwirkung von Chlorhydratropasäure auf Tropin. b) Einwirkung wasserentziehender Mittel auf tropasäures Tropin. — II. Die Tropeine. 1. Homatropin oder Phenylglykolytropin. 2. Pseudoatropin oder Atrolactyltropin,  $C_{17}H_{23}NO_3$ . 3. Salicyltropin,  $C_{15}H_{19}NO_3$ . 4. Oxybenzoyltropin,  $C_{16}H_{19}NO_3$ . 5. Paraoxybenzoyltropin,  $C_{16}H_{19}NO_3$ . 6. Benzoyltropin,  $C_{16}H_{19}NO_3$ . 7. Phenylacetotropin,  $C_{16}H_{19}NO_3$ . 8. Zinnamyltropin,  $C_{17}H_{21}NO_3$ . 9. Atropatropin,  $C_{17}H_{21}NO_3$ . — III. Konstitution und Synthese der Tropasäure. a) Gewinnung von Äthylatrolactinsäure aus Acetophenon. b) Umwandlung von Hydratropasäure in Atrolactinsäure. c) Verwandlung der Äthylatrolactinsäure in Atropasäure. d) Verwandlung der Atropasäure in Tropasäure. — IV. Konstitution des Tropins. 1. Zerlegung des Tropins durch Natronkalk. 2. Zersetzung des Tropins durch Salzsäure und durch Schwefelsäure: Tropidin. 3. Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf Tropin. 4. Zerlegung von Methyltropin und Methyltropidin; a) Zerlegung des Dimethyltropins beim Erhitzen; b) Zerlegung des Dimethyltropiniodürs durch Destillation mit Kali; c) Zerlegung von Methyltropin, Methyltropinchlorid und Methyltropiniodid durch Kali; d) Zerlegung des Methyltropiniodürs durch Alkalien; e) Tropilen,  $C_8H_{10}O$ . 5. Zerlegung des Tropidins durch Brom. (LIEB. Ann. **217**. 74—149.)

Ernst Schmidt, Über die Einwirkung von Salzsäure auf Caffein. Die Produkte, welche hierbei auftreten: Ammoniak, Methylamin, Sarkosin, Ameisensäure und Kohlen-säureanhydrid sind qualitativ die nämlichen, wie die, welche bei anhaltendem Kochen

desselben mit den Lösungen von Bariumhydroxyd oder von Kaliumhydrat gebildet werden. (LIEB. Ann. 217. 270—87.)

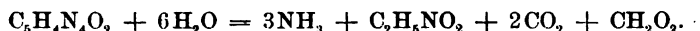
**Ernst Schmidt** und **Heinrich Pressler**, *Zur Kenntnis des Theobromins*. Nachdem die Vff. die Darstellung des Theobromins und verschiedener Salze desselben beschrieben haben, geben sie einige Mitteilungen über das Umsetzungs- und Zersetzungsprodukt des Theobromins. Mit Jodäthyl geht es bei Gegenwart von Kalihydrat in Caffein über:



Gegen Salzsäure verhält es sich ähnlich wie Caffein. Von den Zersetzungsprodukten wurde Ammoniak, Methylamin, Sarkosin, Kohlensäureanhydrid und Ameisensäure isoliert. Das durch Brom erhaltene Monobromtheobromin,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{BrN}_4\text{O}_2$ , stimmt mit dem von E. FISCHER beschriebenen überein. (LIEB. Ann. 217. 287—306.)

**Ernst Schmidt**, *Über das Vorkommen von Caffein im Kakao*. Bei der Darstellung von Theobromin aus entöltem Kakao machte der Vf. die Beobachtung, daß sich aus den letzten Mutterlaugen geringe Mengen von langen, nadelförmigen Krystallen ausschieden, die in ihrem Äußeren und in ihrem sonstigen Verhalten vollständig mit dem des Caffeins übereinstimmten. Dies wurde auch durch eine nähere Untersuchung bestätigt. (LIEB. Ann. 217. 306—8.)

**Ernst Schmidt**, *Über Einwirkung von Salzsäure auf Xanthin*. Da das Theobromin als Dimethyl-, das Caffein als Trimethylxanthin aufzufassen ist, so war es nach den Resultaten der beiden vorstehenden Untersuchungen in hohem Grade wahrscheinlich, daß das Xanthin, entsprechend dem Caffein und Theobromin, in Ammoniak, Glykokoll, Kohlensäureanhydrid und Ameisensäure zerfallen werde. Der Versuch hat diese Vermutung vollkommen bestätigt; das Xanthin wird bei erhöhter Temperatur durch Salzsäure im Sinne nachstehender Gleichung gespalten:



Das zu diesen Versuchen verwendete Xanthin war größtenteils aus Guanin, und zwar nach den Angaben von E. FISCHER (LIEB. Ann. 215. 309) dargestellt worden. (LIEB. Ann. 217. 308—12.)

**J. Guareschi** und **A. Mosso**, *Die Ptomaine; chemische, physiologische und gerichtlich-medizinische Untersuchungen*. (Archives italiennes de Biologie 2. 367; Journ. prakt. Chem. 27. 425—32.)

**Th. Husemann**, *Die Ptomaine und ihre Bedeutung für die gerichtliche Chemie und Toxikologie*. Der Vf. giebt zuerst eine geschichtliche Einleitung über die Entwicklung unserer Kenntnisse von den Ptomainen und teilt dieselben dann nach dem Vorgange von SELMI auf grund ihres Verhaltens zu verschiedenen Lösungsmitteln in folgende Kategorien: 1. Ptomaine, welche aus sauren Flüssigkeiten in Äther übergehen; 2. solche, welche aus alkalischen Flüssigkeiten in Äther übergehen; 3. in Äther nicht lösliche, dagegen in Chloroform übergehende Ptomaine; 4. in Äther und Chloroform unlösliche, dagegen in Amylalkohol übergehende Ptomaine; 5. Ptomaine, in den mit Äther und Amylalkohol erschöpften Leichenteilen. Wird fortgesetzt. (Arch. Pharm. [3.] 21. 401—17.)

**L. Brieger**, *Zur Kenntnis der Fäulnisalkaloide*. Nach den Versuchen verschiedener Chemiker ist es nicht zweifelhaft, daß aus verwesenen Organbestandteilen und aus faulendem tierischen und pflanzlichem Eiweiß toxisch wirkende Produkte entstehen, welche mit den gebräuchlichsten Alkaloidreagenzien teils Niederschläge, teils Farbenreaktionen geben. Bis jetzt fehlt aber noch jede Einsicht in die chemische Natur und über die Art und Weise der Genese jener Gifte. Da diese Frage ein allgemeines Interesse für die Pathologie besitzt, so ist Vf. schon seit längerer Zeit bemüht, die Ursache der Entstehung der so vielfach beobachteten giftigen Alkaloide aus Eiweiß oder anderen Bestandteilen des Protoplasmas zu ermitteln. Nach vielen Versuchen, die zu keinem klaren Ergebnisse führten, hat Vf. in dem *Neurin* und in dem *Eiweiß* selbst Substanzen gefunden, welche unter gewissen Bedingungen, die auch für die Verhältnisse des Tierkörpers zutreffen, giftige Produkte bilden. Vom Neurin führt der Vf. Versuche an, welche zeigen, daß dasselbe in ähnlicher Weise, wie es durch Oxydation in das äußerst giftige Muskarin übergeht (SCHMIDEBERG und HARNACK 76. 554), auch in wässriger Lösung als freie Base bei längerem Stehen an der Luft sich teilweise in giftige Produkte umwandelt. Bei der weiteren Zersetzung durch Fäulnis verschwinden diese wieder. Bezüglich des Eiweiß hat der Vf. die von vielen Seiten bereits gemachte Angabe, daß bei der Fäulnis desselben giftige Substanzen nur im ersten Stadium auftreten, bestätigt gefunden.

Durch diese Versuche wurde er auf die ersten Umwandlungsprodukte der Eiweißkörper, auf die *Peptone*, hingewiesen. Es wurden 200 g nasses Fibrin 24 Stunden lang bei Bluttemperatur der Wirkung des Magensaftes ausgesetzt. Das auf diese Weise ge-

wonnene Pepton war fäulnisfrei und enthielt weder Indol noch Phenole oder aromatische Oxyssäuren. Dieses rasch bis zum dickflüssigen Sirup eingedampfte Pepton wurde nun mit Äthylalkohol gekocht, der nach dem Verdunsten des Äthylalkohols bleibende Rückstand mit Amylalkohol längere Zeit digeriert, wobei nun der Amylalkohol Substanzen aufnahm, die beim Verdunsten desselben als amorphe braune Massen zurückblieben, die auf Frösche schon in ganz geringen Mengen giftig wirkten. Zur weiteren Reinigung dieses Extraktes kann man ihn mit neutraler Bleiacetatlösung behandeln, aus dem Filtrat das Blei mit Schwefelwasserstoff entfernen, wiederholt dasselbe mit Äther ausschütteln, eindampfen, nochmals mit Amylalkohol extrahieren, denselben verjagen und den Rückstand wiederum mit Wasser aufnehmen und filtrieren. Es bleibt dann in der entfärbten wässerigen Lösung die giftige Substanz zurück. Dieselbe geht sowohl aus saurer als auch alkalischer Lösung in Amylalkohol über, in der Kälte viel schwieriger als beim Erwärmen. Sie ist absolut unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform, in Wasser dagegen äußerst löslich. Merkwürdig ist die große Widerstandsfähigkeit dieses Körpers, weder Kochen, noch längeres Durchleiten von Schwefelwasserstoff, noch starke Alkalien vermögen den toxischen Körper zu verändern. Gegen die gebräuchlichsten Alkaloidreagenzien verhält sich diese Substanz folgendermaßen.

Mit Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure giebt sie einen voluminösen weißen Niederschlag. Mit Tanninlösung nimmt sie einen dunklen Farbenton an. Mit Kaliumkadmiumjodid, sowie mit Kaliumquecksilberjodid giebt sie einen kompakten gelben Niederschlag. Kadmiumwismutjodid giebt einen roten Niederschlag. Goldchlorid und Quecksilberchlorid rufen Niederschläge hervor, Platinchlorid dagegen nicht. Jodhaltige Jodwasserstoffsäure, sowie Jodlösungen geben braune Niederschläge. Mit Ferridcyanalkalium und Eisenchlorid färbt sich die Substanz blau. Eine möglichst gereinigte Lösung, welche die giftige Substanz enthielt und keine Biuretteaktion mehr giebt, reagiert neutral. Charakteristisch ist das Verhalten dieser toxischen Substanz gegen MILLON'sche Reagens; dasselbe giebt damit einen weißen Niederschlag, der beim Kochen intensiv rot wird. Daraus geht hervor, daß die Lösung ein hydroxyliertes oder amidiertes Benzolderivat enthält. Wenige Tropfen der verdünnten wässerigen Lösung genügten, um Frösche innerhalb 15 Minuten zu töten. Die Frösche verfielen dabei in einen lähmungsartigen und schlafstüchtigen Zustand, wurden unempfindlich gegen sensible Reize. Leichte fibrilläre Zuckungen wurden wahrnehmbar an den Extremitätenmuskeln. Die Pupillen zeigten keine weiteren Veränderungen, und unmerklich gingen dabei die Tiere zu grunde. Nur in den seltensten Fällen erholten sich die Frösche bei noch kleineren Gaben und wurden ebenso munter wie vorher. Von dem möglichst gereinigten, zum Sirup verdampften Extrakt bedurfte es 0,05 bis 0,1 g, um Frösche innerhalb 15 bis 20 Minuten zu töten, während Kaninchen von ca. 1 kg Körpergewicht nach der subkutanen Einspritzung von 0,5 bisweilen erst von 1,0 g des Extraktes starben. Etwa 15 Minuten nach der Injektion trat allmählich eine Lähmung der hinteren Extremitäten auf, das Tier verfiel in einen soporösen Zustand, sank um und war tot. Bei manchen Kaninchen dauerte es mehrere Stunden, ehe dieser Effekt sichtbar wurde. Der oben angeführte Versuch mit dem aus Fibrin frisch dargestellten Pepton wurde zehnmal wiederholt, sechsmal enthielt der aus Amylalkohol gewonnene Extrakt, wie die Biuretteaktion zeigte, noch Spuren von Pepton, viermal hingegen bewies das Ausbleiben der Biuretteaktion, daß kein Pepton mehr vorhanden war.

Dieselbe toxische Substanz wird auch aus gefaulten Eiweißkörpern, wie Fibrin, Casein, Gehirnschubstanz, Leber, Muskelfleisch gebildet. Durch besondere Versuche hat Vf. sich vergewissert, daß die giftige Substanz nicht aus dem Amylalkohol herrührt. Ebenso wurde durch Versuche festgestellt, daß aus unverdaulichem Eiweiß durch Amylalkohol giftige Substanzen nicht entzogen werden.

Durch die mitgeteilten Versuche wird es erklärlich, daß, wie SCHMIDT-MÜLHEIM, HOFFMEISTER, FANO u. a. bewiesen haben, das Pepton, direkt ins Blut oder unter die Haut injiziert, giftige Wirkung besitzt. Der Vf. sieht davon ab, die zahlreichen Konsequenzen zu ziehen, die sich an die Bildung einer giftigen Substanz bei der Peptonisierung der Eiweißstoffe anknüpfen. Er wird darauf in einer späteren Mitteilung näher eingehen. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 274—81.)

Carl Arnold, *Ptomäine und ptomäinähnliche Substanzen*. In den letzten Jahren hatte Vf. sehr oft Veranlassung, die Kadaver von Tieren, auf den Verdacht der Vergiftung hin, einer chemischen Untersuchung zu unterwerfen. Außer in drei Fällen, wo sich Strychnin in größerer Menge isolieren liefs, und in zwei Fällen, wo Phosphorvergiftung vorlag, isolierte er aus dem Magen- und Darminhalte von fünf Hunden und von zwei Pferden nach dem hinlänglich bekannten Verfahren von STAB-OTTO jedesmal ein bräunliches, dickflüssiges Liquidum von stark alkalischer Reaktion, schwach aromatischem Geruche und kaum bitterem Geschmacke, welches nach dem Neutralisieren mit Salzsäure

und vorsichtigem Verdunsten ein deutlich krystallisierendes Salz gab. Er untersuchte späterhin noch siebenmal den Mageninhalt von vor wenig Minuten mit Blausäure getöteten, ganz gesunden Hunden, und es gelang in vier Fällen wiederum die Isolierung des erwähnten Körpers. Allerdings betrug in allen Fällen die Ausbeute stets nur 2–3 cg. Es gelang in keinem Falle, die wässerige, mit Kalilauge versetzte Lösung durch Schütteln mit Äther vollständig von dem betreffenden Körper zu befreien. Die isolierte Substanz zeigte die allgemeinen Reaktionen der Alkaloide, z. B. mit Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Jodkaliumjodquecksilber, Pikrinsäure, Gerbsäure, Jodjodkaliumlösung, Metawolframsäure die bekannten Fällungen. Frösche zeigten nach der subkutanen Applikation der mit Salzsäure neutralisierten Substanz Lähmungserscheinungen, erholten sich jedoch nach einiger Zeit. Kaninchen blieben bei derselben Behandlung munter.

Auch bei Körpertemperatur vorgenommene künstliche Verdauungsversuche — 5 g Pepsin, 100 g frisch bereitetes Fibrin,  $2\frac{1}{2}$  l Wasser und 25,0 g Salzsäure von 1,125 spez. Gewichte wurden 30 Stunden bei 37–38° C. maceriert — ergaben nach dem STAS-OTTO'schen Verfahren 0,04 g einer Substanz von dem erwähnten chemischen, physikalischen und physiologischen Verhalten. Weder aus dem Gehirne, der Milz, Leber und den sonstigen Organen der oben erwähnten Tiere konnte Vf. einen ähnlichen Stoff erhalten, dagegen erhielt er in zwei Fällen aus dem Urin der Tiere, der vor dem Töten aufgefangen und dann frisch aus der Blase entnommen war, nach dem STAS-OTTO'schen Verfahren beim Verdunsten des Äthers einige ölige Tröpfchen, die die allgemeinen Alkaloidreaktionen gaben. Selbstverständlich waren alle zum STAS'schen Verfahren verwendeten Stoffe, sowie auch das Pepsin vorher auf ihre völlige Reinheit geprüft worden, auch ist bei Anwendung des STAS-OTTO'schen Verfahrens eine Verwechselung mit Peptonen, welche ja auch die allgemeinen Alkaloidreaktionen gaben, ausgeschlossen. Ferridcyankaliumlösung wurde von dem betreffenden Körper rasch reduziert.

Ptomaine selbst hat Vf. aus gefaulten Tierkadavern mit Leichtigkeit erhalten. Aus einer großen Grube, in der an der Tierarzneischule in Hannover alle toten Tiere aufbewahrt werden, entnahm er von zwei mindestens acht Tage in der Grube gelegenen Hunden, die schon in hohe Fäulnis übergegangen waren, im ganzen 500 g Muskelfleisch und behandelte es genau nach STAS-OTTO. Er erhielt 1,6 g eines flüssigen Alkaloids, das bei Kaninchen, subkutan beigebracht, Starrkrampf mit nachfolgendem Tode herbeiführte. Auch bei einem zweiten Versuche erhielt er aus 500 g faulem Pferdefleische nahezu 0,5 g derselben Substanz. Es scheint demnach keinem Zweifel zu unterliegen, daß aus jedem faulen Fleische grössere Mengen von Ptomainen dargestellt werden können. (Arch. Pharm. [3.] 21. 435–37.)

**Olof Hammarsten**, *Zur Frage, ob das Casein ein einheitlicher Stoff sei.* (Ztschrft. physiol. Chem. 7. 227–73.)

**Alex Danilevsky**, *Zur vorläufigen Abwehr.* Über denselben Gegenstand. (Ztschrft. physiol. Chem. 7. 427–49.)

**H. Weiske**, *Zur Chemie des Glutins.* Gleichgrosse Knochenstücke wurden verschiedenen lange (ein bis zwölf Tage) in verdünnter Salzsäure gelassen, dann ausgewaschen und durch Kochen mit Wasser in Glutin verwandelt. Dabei zeigte sich, daß sich das Collagen um so reichlicher in Glutin verwandelte, je mineralstoffärmer es war; zugleich ergab sich aber auch regelmässig, daß nach dem längeren Behandeln mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und nach dem möglichst vollständigen Entfernen der Mineralstoffe beim Kochen eine Glutininlösung entstand, die sich von dem gewöhnlichen Glutin dadurch unterschied, daß sie auf Zusatz von Gerbsäure nicht, wohl aber dann gefällt wurde, wenn man gleichzeitig einen Tropfen einer Salzlösung (NaCl, CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub> etc.) zufügte. Im übrigen zeigte diese Lösung, auch inbezug auf das Gelatinierungsvermögen, dasselbe Verhalten, wie eine gewöhnliche Glutininlösung.

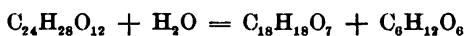
Weitere Versuche ergaben die Wahrscheinlichkeit, daß die Nichtfällbarkeit des Glutins durch Gerbsäure an einem Mangel an Mineralstoffen liegt, und daß sich demnach zwischen gewöhnlichem aschehaltigen und sehr mineralstoffarmen Glutin im Verhalten gegen gewisse Reagenzien ein ähnlicher Unterschied bemerkbar macht, wie dieses u. a. von ARONSTEIN für gewöhnliches aschehaltiges und sehr mineralstoffarmes Eier- und Serumalbumin, und von KÜLZ für gewöhnliches aschehaltiges und sehr mineralstoffarmes, gut gereinigtes Glykogen nachgewiesen worden ist.

Um ein Glutin zu erhalten, welches womöglich ganz frei von Mineralbestandteilen war, behandelte Vf. Knochenscheiben solange mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, bis die Flüssigkeit keine Spur einer Phosphorsäure- oder Kalkreaktion mehr gab. Dann wurden die Scheiben vier Wochen lang erst mit kaltem und dann mit Wasser von 50° ausgewaschen; trotzdem zeigten die Waschwässer mit Silberlösung immer noch eine schwache Opaleszenz. Die Knochenscheiben wurden dann zuerst mehrere Stunden lang

mit Wasser gekocht, die Lösung im Wasserbade eingedampft und der Rückstand bei 100° getrocknet. Der ungelöst gebliebene Teil der Scheiben wurde zuletzt im PAPIN'schen Topfe auf 130° erwärmt, wodurch er sich gleichfalls löste. Die Lösung wurde ebenfalls eingedampft und bei 100° getrocknet. Die erste Substanz enthielt trotz obiger Behandlungsweise immer noch 0,30 p. c. weisse, hauptsächlich aus Kalk und Phosphorsäure bestehende Asche; die letztere hinterliess beim Einäschern 0,33 p. c. ziegelroten, viel Eisenoxyd enthaltenden Rückstand. Beide Substanzen, welche im trocknen Zustande dem Gummi arabicum ähnlich aussahen, lösten sich selbst beim längeren Kochen nur teilweise in Wasser; der hierbei verbleibende aufgequollene, gelatinöse Rückstand gab beim Erwärmen mit MILLON's Reagens intensive Rotfärbung, löste sich beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien auf, doch gab die Lösung mit Essigsäure und Ferrocyankalium keinen Niederschlag. Der in Lösung übergegangene Teil der durch Kochen bei gewöhnlichem Drucke entstandenen Substanz gab nur nach Zusatz von Salzlösung einen Niederschlag mit Gerbsäure; derjenige der durch Kochen im PAPIN'schen Topfe bei 130° gebildeten Substanz wurde durch Gerbsäure unvollständig, gelatinös gefällt. (Ztschrift. physiol. Chem. 7. 460—65.)

**J. F. Eykmann,** Über die wirksamen Substanzen der *Andromeda Japonica* Thunb. Aus der Lösung, aus welcher der Vf. das Asebotoxin (Andromedotoxin von PLUGGE, S. 72) durch Schütteln mit Chloroform extrahiert hatte, hat er in weiterer Verfolgung des Gegenstandes ein Glykosid abgeschieden, welches er *Asebotin* nennt. Dasselbe ist in kaltem Wasser, Petroleumäther, Benzin, Chloroform und absolutem Äther wenig löslich, in warmem Wasser, Alkohol und Eisessig leicht löslich. Aus den Lösungen scheidet es sich in geruchlosen, farblosen Nadeln, mitunter auch in Form von Schuppen ab. Es enthält kein Krystallwasser, schmilzt bei 147,5° und hat das spez. Gewicht 1,356 bei 16°. Es besitzt keine besonders giftigen Wirkungen; 5 mg einem Kaninchen von 1,2 kg unter die Haut gespritzt, brachten keine wesentliche Veränderung hervor. In verdünnten alkalischen Laugen löst sich das Asebotin und wird durch Säuren in Krystallen daraus abgeschieden; Brom bringt einen gelben Niederschlag darin hervor, welcher sich an der Luft bräunt. Wird es unter einer Glocke Ammoniakdämpfen ausgesetzt, so färbt es sich braunrot. Die Analyse ergab die Formel  $C_{24}H_{28}O_{12}$ .

Wird das Asebotin mit verdünnten Mineralsäuren erhitzt, so scheidet sich eine krystallinische Substanz, das *Asebogenin*, ab, und die davon abfiltrierte Lösung besitzt ein starkes Reduktionsvermögen. Bei zwei Versuchen erhielt der Vf. 65,9 und 62,7 p. c. Asebogenin. Im letzteren Falle zeigte die Flüssigkeit ein Reduktionsvermögen, welches 36,2 p. c. Glykose äquivalent war, und es konnte eine der Glykose ähnliche Substanz daraus abgeschieden werden. Im reinen Zustande wird das Asebogenin erhalten, wenn man seine Lösung in absolutem Alkohol durch Wasser fällt. Es bildet dann feine, in kaltem und siedendem Wasser, sowie in Chloroform sehr schwer lösliche Nadeln. Die Zusammensetzung ist  $C_{18}H_{18}O_7$ , und demnach läßt sich die Zersetzung durch die Gleichung:



ausdrücken, welche 68,1 p. c. Asebogenin und 36,2 p. c. Glykose verlangt.

Der Vf. hat in der Litteratur kein Glykosid auffinden können, welches mit dem Asebotin übereinstimmt. Es hat Ähnlichkeit mit dem Phlorizin, doch bildet es kein Ammoniumsalz, wie das letztere. Vielleicht besteht zwischen dem Asebotin und dem Arbutin, welches sich nur durch  $2H_2O$  davon unterscheidet, eine gewisse Beziehung. (Recueil des Trav. Chim. des Pays.-Bas 2. 99—102.)

**C. Arnold,** Das in gewissen Lupinen vorkommende Gift. Dieses Gift, welches die oft ganze Schafherden vernichtende *Lupinose* erzeugt, hat Vf. nach 2½-jährigen Bemühungen auf folgende Art isoliert und demselben den Namen *Lupinotoxin* beigelegt. Die fein gemahlene, schädlichen Lupinen werden mit 2 p. c. wasserfreie Soda enthaltendem Wasser von 50—60°C. übergossen und nach 36—48 stündigem Macerieren abgepresst. Die erhaltene alkalische Lösung des Giftes wird mit Essigsäure im Überschusse versetzt, durch gelindes Erwärmen von der Kohlensäure befreit und nach dem Erkalten solange mit Wasser und Essigsäure versetzt, bis auf deren Zusatz abfiltrierte Proben nicht mehr gefällt werden. Hierauf wird das abgeschiedene Legumin abfiltriert, das essigsäure Filtrat mit Bleiacetatlösung bis zur Fällung versetzt und nach 24 stündigem Stehen der entstandene Niederschlag abfiltriert. Das erhaltene Filtrat wird hierauf nochmals mit genügend Bleiacetat, sodann mit Ammonium im Überschusse, d. h. mit soviel, daß ein klares Filtrat erlangt werden kann, versetzt. Der entstandene Niederschlag wird gut ausgewaschen, noch feucht in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, vom abgeschiedenen Schwefelblei abfiltriert und das Filtrat bei 50—60°C. zur Sirupskonsistenz verdampft und mit dem 10—15 fachen Alkohol von 98 p. c. gemischt. Der nach 24 Stunden abfiltrierte



Niederschlag enthält den giftigen Stoff chemisch rein und bringt schon in kleinen Dosen bei Tieren akute Gelbsucht und die sonstigen Symptome der Lupinose hervor, wie die in den Versuchställen der königl. Tierarztschule in Hannover von SCHNEIDEMÜHL angestellten Versuche zeigen. (Rep. anal. Chem. 3. 180—81.)

### Kleine Mitteilungen.

**Über den Wert der Weizenkleie für die Ernährung des Menschen,** von M. RUBNER. (Schluß aus vor. Nr.). Dabei ergab sich weiter, daß ein nicht unbeträchtlicher Teil der Kleie verdaut wird, und läßt sich von diesem Gesichtspunkte aus kein Einwand gegen die Verwendung der Kleie zur menschlichen Ernährung erheben. Die jetzt produzierte Art des Kleienbrotes ist aber keineswegs als eine rationelle zu bezeichnen, vielmehr muß dringend darauf geachtet werden, die Teilchen so klein zu machen, daß dieselben mit Wasser durch ein Sieb von 0,05 qmm Weite hindurchgehen. Wenn es somit auch festgestellt ist, daß von einem gegebenen Quantum Korn, wenn dasselbe zu Kleienbrot verbacken wird, mehr Nahrungstoffe vom Menschen resorbiert werden, als wenn er nur das aus derselben Kornmenge gebackene Brot aus fein gebröckeltem Mehle genießt, so ist es doch eine andere Frage, ob das Kleienbrot, da die Kleie ja auch ihren Marktwert hat, auch mit Rücksicht auf seine Ausnutzbarkeit billiger ist als Brot 1 oder Brot 2. Wenn man Roggenbrot (kleienfreies) mit dem Pumpernickel vergleicht, fällt bekanntlich in dieser Hinsicht die Entscheidung zu Ungunsten des im Ankaufspreise gegenüber dem Roggenbrote billigeren Kleienbrotes aus.

Die Preise der oben erwähnten drei Mehlsorten betragen pro Kilo:

|           |   |             |
|-----------|---|-------------|
| bei Nr. 1 | = | 39 Pfennige |
| „ 2       | = | 35 „        |
| „ 3       | = | 29 „        |

Berechnet man aber, und darauf kommt es ja an, den Preis für 1 kg resorbierte Substanz bei den drei Sorten, so stellt er sich wie folgt:

Ein Kilo resorbierte Substanz kostet

|            |   |             |
|------------|---|-------------|
| bei Brot 1 | = | 45 Pfennige |
| „ 2        | = | 43 „        |
| „ 3        | = | 37 „        |

Die Reihenfolge ist sonach eine solche, daß derjenige, welcher Brot aus feinstem Mehle ißt, auch für die gleiche Menge von Nahrungstoffen mehr bezahlt, als derjenige, welcher grobes Brot verzehrt. Man bezahlt in einer Speise nicht nur den Gehalt an Nahrungstoffen, sondern zum Teil auch die Genüsse, welche dadurch dem Geschmacks- oder Geruchsorgane zu gute kommen. Betrachtet man nun den Fall, daß die eine Hälfte des Ertragnisses eines Ackers auf 80 p. c., die andere auf 95 p. c. ausgemahlen werde. Wenn man als Mittelerte für einen Hektar (10 000 qm) 2000 kg Weizen annimmt, so erhält man:

|                                   |                  |                               |
|-----------------------------------|------------------|-------------------------------|
| bei 95 p. c. Ausmahlung           | 1900 kg Mehl mit | 1417 kg resorbierbaren Teilen |
| bei 80 „ „                        | 1600 kg „ „      | 1260 kg „                     |
| bei 95 p. c. Ausmahlung also mehr |                  | 157 kg resorbierbare Teile.   |

Der Gewinn an resorbierter Substanz beträgt demnach bei 95 p. c. Ausmahlung 12,4 p. c.

Der Gewinn besteht in allen Fällen in dieser Höhe, wenn es unmöglich ist, die Kleie nutzbringend abzusetzen. Dies werden jedoch nicht viele Fälle sein. Es ist leider üblich geworden, schon die Tatsache, daß dem Menschen mehr resorbierbare Teile zugefügt werden, als den ersehnten Mehrertrag zu bewillkommen. Den Gewinn an Stoffen, welche der menschlichen Ernährung dienen können, hat man keineswegs ohne Gegenleistung erhalten. Er ist vielmehr nur dadurch erreicht worden, daß man die Kleie der Ernährung der Tiere entzog, eine Tatsache, die nicht vernachlässigt werden darf. Wenn von einem Hektar bei 95 p. c. Ausmahlung 1900 kg Mehl zu gewinnen sind, so werden bei 80 p. c. nur 1600 kg Mehl erhalten, aber außerdem noch 300 kg Kleie. An Stelle der Kleie muß sonach irgend ein anderes Viehfutter beschafft oder der Viehstand verkleinert werden.

Am leichtesten läßt sich der Wert der Kleie in Geld ausdrücken. Wenn man Mehl aus ganzem Korn herstellt, verliert man für die Viehfütterung 300 kg Kleie. Vom Mehrertrage von 157 kg resorbierbarer Substanz, den man gleich 197 kg Mehl (80 p. c. Ausmahlung) setzen kann

und der 65 M. beträgt, sind 15 M. für die Kleie (1 kg Kleie = 5 Pfennige) zu subtrahieren. Dies giebt pro Hektar einen Mehrertrag von 50 M., was einem Mehrwerte von 151 kg entspräche. Aber man berechnet hier nur den Mehrertrag eines Ackers unter der Bedingung, daß für die Kleie andere Stoffe beschafft werden können, und daß das Ergebnis der Rechnung darauf beruht, daß man auf der einen Seite ein und dasselbe Nahrungsmittel (die Kleie) als menschliches mit hohem Preise, auf der anderen Seite als für Tiere bestimmtes mit niederem Preise einsetzt. Gewinn im Sinne von Mehrertrag ist dies nicht. Das Vermahlen des ganzen Kornes zur menschlichen Ernährung ist vielmehr stets mit einem Verluste des Bodenertrages verknüpft, da der Mensch weit weniger von der Kleie zu verdauen vermag, als unsere Haustiere. Wenn wir Kleienbrot genießen, so ist die Kotmenge relativ viel größer und besteht reichlich aus Substanzen, welche den Haustieren zum Unterhalte dienen können. Daß man den Kot als Dünger verwenden könne, kommt hier nicht in Betracht, denn dazu können die Exkremente der Tiere gleichfalls dienen. Man verfährt also, wenn man das ganze Korn vermahlen will, etwa so, als wenn man direkt einen Teil der Feldfrucht zu Dünger verwenden würde.

Aus allem geht hervor, daß Kleienbrot nur in dem Falle zweckmäßig ist, wo die Kleie sonst nicht verwertbar ist. Die Einführung einer derartigen Verköstigung durch Kleienmehl wird jedoch niemals in der Ausdehnung zweckmäßig sein, als die Bread Reform League sich dies verspricht, daß man alle möglichen Speisen aus Kleienmehl machen würde. Man kaut die Hülsen bei der Suppe, im Brote, bei den Gemüsen, im Pudding! Gesetz auch, es hätte sich durch eine ausgedehnte Einführung des Kleienmehles der Preis desselben vermindert, so würde von dem Einzelindividuum auf die Dauer dadurch kein Gewinn erreicht, es würde der Arme weit drückender belastet sein, als jetzt, wo der Wohlhabende für die teuren Mehlsorten einen verhältnismäßig viel höheren Preis zahlt und so die geringeren Sorten billiger macht und entlastet. (Ztschr. f. Biol.; Pharm. C.-H. 24. 291—94.)

---

**Inhalt:** Arnold, C., Ptomaine und ptomainähnl. Subst. 540; In gewissen Lupinen vorkommend. Gift 542. — Brieger, L., Kenntnis der Fäulnisalkaloide 539. — Danilevsky, A., Vorläufige Abwehr auf den Artikel von O. HAMMARSTEN auf S. 541 541. — Eykmann, J. F., Wirkk. Subst. der Andromeda Japonica Thunb 542. — Forcrand, de, Bildung des Natriumdiglykolates 530. — Guareschi, J., und A. Mosso, Ptomaine 539. — Hammarsten, O., Zur Frage, ob das Casein ein einheittl. Stoff sei 541. — Hanriot, Eine bei der Oxydat. des Strychnins entsteh. Säure 538. — Hensold, O., Bildungsweise des Anthracens 536. — Husemann, Th., Ptomaine und ihre Bedeut. für die gerichtl. Chemie und Toxikologie 539. — Jaffe, M., Tyrosinhydantoinsäure 531. — Kanonnikoff, J., Brechungsverm. organ. Verb. in Lösungen 529. — Kolbe, H., Krit.-chem. Gänge 529; Was ist Isatin? 533. — Ladenburg, A., Konstit. des Atropins 538. — MacLeod, Verdampfung im Vakuum 529. — Mandelin, K., Violaquerdtr. 537. — Mulder, E., Fortpflanzungsgeschw. der chem. Reakt. u. die Leitungsfähigk. der Nerven 530. — Nagel, A., Styroldisulfoeyanid 532. — Perkin, A. G., Deriv. v. Diphenylenketonoxyd 533. — Rubner, M., Wert der Weizenkleie 543. — Schmidt, E., Elnw. v. Salzs. auf Caffein 538; Vork. v. Caffein im Kakao 539; Elnw. v. Salzs. auf Xanthin 539. — Schmidt, E., u. H. Pressler, Kenntn. d. Theobromins 539. — Spiegel, A., Vulpinsture 537. — Staedel, W., Untersuch. über Ketone der aromat. Reihe 533. — Van der Meulen, H. G. L., Direkte u. indirekte Bestimm. der Zersetzungswärme des Ozons 530. — Welske, H., Chemie des Glutins 541. — Wood, C. H., und E. L. Barret, Chinaalkaloide 538. — Zincke, Th., Kenntn. d. Styrolderiv. 532.

---

## ANZEIGEN.

Für eine schon bestehende

**Blutlaugensalzfabrik**

wird ein tüchtiger und erfahrener

**Leiter oder Werkführer**

gesucht. Offerten unter U. R. 122 an Haasenstien & Vogler, Leipzig.

---

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

---

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6-8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

# Central-Blatt

SEP 17 1883

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Der Preis des Jahrgangs ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postämter zu beziehen.



Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**E. Drechsel**, *Methode zur Anstellung von Versuchen in zugeschmolzenen Röhren im kleinen*. Als Einschmelzrohr nimmt man eine gewöhnliche Gasleitungsröhre von etwa 3—4 mm lichter Weite und 1 mm oder mehr Wandstärke. Diese wird an einem Ende zugeschmolzen, nach dem Erkalten beschickt und nunmehr zu einer sehr langen, dickwandigen Kapillare ausgezogen; die eigentliche Rohrlänge soll nach dem Ausziehen nicht mehr als 5—6 cm betragen, der Kapillare giebt man dagegen eine Länge von 10—15 cm. Zum Erhitzen setzt man das fertige Rohr in ein etwas weites und langes Proberöhrchen mittels eines der Länge nach in der Mitte durchschnittenen, schlecht schließenden Korkstopfens fest ein, so daß das untere Ende etwa 1—1,5 cm vom Boden des Proberöhrchens entfernt bleibt; in letzteres giebt man eine je nach der gewünschten Temperatur zu wählende Flüssigkeit in solcher Menge, daß das Versuchsröhrchen etwa zur Hälfte hineintaucht und erhitzt dieselbe zum Kochen, wobei man die Flamme so reguliert, daß das ganze Versuchsröhrchen und ein Stück der Kapillare von den Dämpfen umspült werden, ohne daß jedoch letztere den Kork berühren könnten. Das Ganze stellt man zweckmäßig unter einen Abzug und läßt dessen Fenster herunter. (Journ. prakt. Chem. 27. 422 23.)

**Ramsay**, *Über einen neuen Gasbrenner für Verbrennungsröhren*. (Chem. News 47. 303.)

### 3. Anorganische Chemie.

**A. Müntz und E. Aubin**, *Bestimmung der Kohlensäure in der Luft an den Beobachtungsstationen des Venusdurchganges*. Der von DUMAS gemachte Vorschlag, den Kohlensäuregehalt der Luft an verschiedenen Stellen der Erdoberfläche gleichzeitig zu bestimmen und hierzu die Gelegenheit des Venusdurchganges zu benutzen (82. 279), ist ausgeführt worden. Die Versuche sind für die französischen Stationen sorgfältig präpariert worden und zahlreiche, mit Kali gefüllte Absorptionsröhren konnten nach Paris zur Analyse mit zurückgenommen werden. Die Bestimmungen wurden im Conservatoire des Arts et Métiers vorgenommen. Die erhaltenen Resultate weichen nicht sehr von denen ab, die man in Europa in den letzten Jahren gefunden hat. Wo sich größere Abweichungen zeigen, sind sie meistens durch den Zustand des Wetters und durch den Wind veranlaßt worden. Einige Beobachtungen zeigen einen niedrigeren Kohlensäuregehalt der Luft, als er bisher in Europa beobachtet wurde. Die Maxima aber erheben sich nicht über die europäischen. Das allgemeine Mittel ist 2,78 Volum in 10 000. Es ist also ein wenig geringer, als die von REISER in Nordfrankreich (2,962) und von den Vffn. bei Vincennes (2,84) und auf dem Pic du Midi (2,86 Vol.) erhaltenen Resultaten. Die in der Nacht genommenen Luftproben zeigten durchweg einen größeren Kohlenstoffgehalt, als die am Tage genommenen, wie sich aus der folgenden Zusammenstellung ergibt:

|                                   | Am Tage | In der Nacht |
|-----------------------------------|---------|--------------|
| Haïti . . . . .                   | 2,704   | 2,92         |
| Florida . . . . .                 | 2,897   | 2,947        |
| Martinique . . . . .              | 2,735   | 2,850        |
| Mexiko . . . . .                  | 2,665   | 2,860        |
| Santa-Cruz (Patagonien) . . . . . | 2,664   | 2,670        |
| Chubut (Patagonien) . . . . .     | 2,790   | 3,120        |
| Chili . . . . .                   | 2,665   | 2,820.       |

Zieht man nun die Resultate, die auf der nördlichen Halbkugel erhalten wurden, in betracht, so ergibt sich als Mittel 2,82, eine Zahl, die der in Frankreich erhaltenen außerordentlich nahe steht. Für die südliche Halbkugel dagegen beträgt die Mittelzahl 2,71. Es wäre indes verfrüht, aus diesen wenigen Beobachtungen jetzt schon den Schlufs zu ziehen, daß die Luft der südlichen Hemisphäre weniger reich an Kohlensäure sei, als die der nördlichen. (C. r. 96. 1793—99. [18.\*] Juni.)

**H. Bakhuis Rooseboom**, Über die *Dissociationsspannung des festen Schwefligsäurehydrates*. Die Zersetzung des festen Schwefligsäurehydrates im geschlossenen Gefäße ist durch eine Maximalspannung der entwickelten schwefligen Säure begrenzt, welche unabhängig von der Menge der dissociierten Säure ist. Diese Spannung wächst bei 0° auf 30,5 cm, bei 10° auf 115 cm. Bei 7° ist sie dem atmosphärischen Drucke gleich. Die Krystalle können demnach bei einer Temperatur unter 7° erhalten werden, wenn man einen Strom von schwefliger Säure unter gewöhnlichem Luftdrucke in Wasser leitet. Um sie bei einer höheren Temperatur zu erhalten, muß man einen größeren Druck anwenden. Die Beobachtungen von PIERRE (Ann. Chim. Phys. [3.] 23. 4), sowie die von SCHÖNFELDT (LIEB. Ann. 95. 22), welche den Schmelzpunkt der Krystalle bei 3—4° gefunden haben, scheinen demnach nicht genau zu sein. Die krystallisierte schweflige Säure gehorcht demselben Gesetze, welches für diejenigen festen chemischen Verbindungen gefunden worden ist, die sich in zwei Gase oder in ein Gas und einen festen Körper zersetzen; dasselbe ist bis jetzt für Körper, die sich in ein Gas und eine Flüssigkeit dissociieren, nur für einen Fall, nämlich für das Chlorhydrat (ISAMBERT), bestätigt worden. Die Lösung des schwefligsauren Gases in Wasser ohne die Gegenwart von Krystallen, folgt nach SIMS (LIEB. Ann. 118. 340) einem anderen Gesetze. Die Spannung der Dissociation hängt von dem Grade der letzteren ab. (Acad. roy. des Sc. à Amsterdam 1883. 26. Mai; Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 2. 98—99.)

**S. Shaw**, Über die *Darstellung der Pentathionate und die Existenz der Pentathionsäure*. Nachdem SPRING (82. 610) abermals die Existenz der Pentathionsäure und dadurch auch die Richtigkeit der Angaben von LEWES (81. 114 und 289) über die Darstellung des Kalium- und Bariumsalzes dieser Säure in Zweifel gezogen, hat sich der Vf. veranlaßt gesehen, die Versuche von LEWES zu wiederholen. Er hat die Richtigkeit derselben bestätigen können. Das Kaliumpentathionat wurde in vollkommen durchsichtigen Krystallen erhalten, welche umkrystallisiert werden konnten und in ihrer Form von dem Tetrathionat verschieden waren, auch mit Kali einen weißen Niederschlag von Schwefel gaben. Auch ergab die Analyse einen Gehalt von 2 Atomen Kalium auf 5 Atome Schwefel. (Chem. N. 47. 303.)

**Watson Smith**, Über die *Existenz der Pentathionsäure*. Der Vf. beweist, daß die WACKENRODER'sche Lösung, wenn sie mit überschüssiger schwefliger Säure dargestellt ist, eine verdünnte Indigolösung nicht bleicht. Wird zu halb neutralisierter WACKENRODER'scher Lösung Kalilauge gesetzt, so entsteht kein Niederschlag, weil bei Gegenwart von freier schwefliger Säure Thiosulfat gebildet wird. Wird aber die Lösung eingedampft, so entweicht die schweflige Säure, und die Sulfite und Thiosulfate werden zersetzt. Dadurch erhält man eine Lösung, welche mit Kali durch Zersetzung der Pentathionate einen Niederschlag von Schwefel giebt. (Chem. N. 47. 303.)

**Debus**, Über die *Existenz der Pentathionsäure*. Der Vf. hat das Kaliumpentathionat in Krystallen von mehr als 1" Länge erhalten. Die Pentathionate können nur aus sauren Lösungen dargestellt und umkrystallisiert werden. Wird die Hälfte der Lösung neutralisiert und die andere Hälfte hinzugesetzt, so werden die Pentathionate zersetzt. Man muß die zur sauren Lösung hinzuzufügende Menge Base berechnen. (Chem. N. 47. 303.)

**Ira Remsen und E. H. Keiser**, Über *weißen Phosphor*. Beim Destillieren von Phosphor im Wasserstoffstrome haben die Vff. öfters die Bildung einer eigentümlichen, weißen, auf Wasser schwimmenden Masse beobachtet, welche sie anfangs für ein Oxyd des Phosphors hielten, welches vielleicht durch einen kleinen Leck in dem Kondensationsgefäße sich gebildet haben konnte. Eine Wiederholung der Versuche aber ergab, daß es nichts anderes als Phosphor, doch in einer eigentümlichen Modifikation war, die sich von dem gewöhnlichen weißen Phosphor äußerlich unterscheidet. Um diese in größeren

Mengen zu erhalten, bedient man sich am besten eines Apparates von folgender Zusammensetzung. Eine tubulierte Retorte wird so aufgestellt, daß ihr Hals schräg nach oben geht, und letzterer mittels eines durchbohrten Kautschukstöpsels in eine sehr große kugelförmige, doppelt tubulierte Vorlage eingeführt, so daß der Hals etwa bis zur Hälfte seiner Länge in das Innere der Vorlage reicht. Die zweite Tubulatur der Retorte befindet sich dann oben. Sie ist mit einem nach unten umgebogenen Gasableitungsröhre versehen, welches in ein Glas mit Wasser reicht. In die Vorlage bringt man soviel Wasser, daß dasselbe in der Mitte  $1\frac{1}{2}$ " tief ist, und wirft einige Stücke Eis hinein, stellt auch die Vorlage in ein mit Wasser gefülltes Gefäß. In die Retorte werden einige Stangen Phosphor gebracht, und der Tubulus derselben mit einer gebogenen Glasröhre verbunden, durch welche man Wasserstoff, der durch Kaliumpermanganat gereinigt ist, einleitet. Ist alle Luft aus dem Apparate verdrängt, so schließt man den Wasserstoffstrom durch einen Quetschhahn ab und erhitzt die Retorte vorsichtig, um eine langsame Destillation des Phosphors zu bewirken. Sobald der Phosphordampf den Retortenhals verläßt, fällt er auf das eiskalte Wasser herab und bildet auf diesem eine weiße Decke. Oft häuft er sich auf der Oberfläche mehrere Zoll hoch an. Nach Beendigung der Destillation läßt man den Apparat auf Lufttemperatur abkühlen, löst dann die Retorte aus der Vorlage und taucht diese sogleich in ein großes Gefäß mit Wasser, so daß der Wasserstoff schnell ausgetrieben wird, ohne sich mit Luft zu mischen. Auf diese Weise gelingt es am besten, das Produkt zu gewinnen. Der weiße Phosphor ist leicht und plastisch. Legt man ein Stück auf Fließpapier, so daß das Wasser sich einsaugt, so stößt er dicke weiße Dämpfe aus, schmilzt, ohne Feuer zu fangen, und ist dann nichts anderes, als gewöhnlicher Phosphor. Er löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, hat genau denselben Schmelzpunkt wie gewöhnlicher Phosphor und wird bei dieser Temperatur sofort in letzteren umgewandelt. Er verhält sich zum gewöhnlichen Phosphor wie Schwefelblumen zu Stangenschwefel: er befindet sich in einer abweichenden physikalischen Konstitution. Gegen das Sonnenlicht ist er weniger empfindlich, als gewöhnlicher Phosphor. Die Vf. haben Proben davon mehrere Monate im Tageslichte aufbewahrt, ohne daß dieselben eine anscheinende Veränderung erlitten hätten. Andere Proben wurden mehrere Tage dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt und waren nur etwas gelblich geworden, sonst aber unverändert geblieben. (Amer. Chem. Journ. 4. 459—61.)

**H. Kolbe, Antiseptische Eigenschaften der Kohlensäure.** Nachdem der Vf. von GUMING in Amsterdam durch eine briefliche Mitteilung darauf aufmerksam gemacht worden ist, daß schon im vorigen Jahrhundert HERMBSTÄDT in seinem „Systematischen Grundrisse der allgemeinen Experimentalchemie“ (1791) Beobachtungen über diesen Gegenstand veröffentlicht hat, druckt er die betreffende Stelle aus dem genannten Werke ab. (Journ. prakt. Chem. 28. 62—63.)

**G. Fleury, Freiwillige Zersetzung der Oxalsäure.** Schon früher hat der Vf. über die Zersetzung von Ammoniumoxalatlösungen Mitteilung gemacht, wobei sich Carbonat gebildet hatte; diese Oxydation war durch ein Mycoderma veranlaßt worden, welches sich in der Flüssigkeit in Form dünner, stark spiegelnder Blättchen zeigte. Seitdem hat er zwei andere Fälle beobachtet, in denen Oxalsäure in verdünnter Lösung zersetzt worden war. Es handelte sich um titrierte Lösungen, welche 4—6 g Säure im Liter enthielten. Nach einigen Jahren hatten diese Flüssigkeiten ihre saure Reaktion vollständig verloren. Es hatten sich darin enorme Mengen einer kryptogamischen Vegetation entwickelt, ähnlich wie dies bei Weinsäurelösungen beobachtet wird. Auffallender Weise war eine andere titrierte Lösung, welche 6,3 g Oxalsäure im Liter enthielt, in vier Jahren nicht verändert worden. Es scheint hiernach, daß sehr verdünnte Oxalsäurelösung ein Nahrungsmittel für Mykodermen ist, während konzentrierte Lösungen die Entwicklung derselben nicht gestatten. Der Einfluß der Luft kommt hierbei nicht in betracht, denn die Flaschen, welche jene Lösungen enthielten, waren während dieser Zeit nur zwei- oder dreimal geöffnet worden. (Journ. Pharm. Chim. [5.] 7. 388—89. Mai.)

## 5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

**Ed. Stütz, Über das Saponin.** Die Formel des Saponins ist  $C_{19}H_{30}O_{10}$ . Fünf Sauerstoffatome sind in Form von Hydroxyl in demselben enthalten, zwei weitere in Form von Sauerstoff, der mit seinen beiden Affinitäten an Kohlenstoff gebunden ist. Über die Natur der drei letzten Sauerstoffe läßt sich vorläufig nichts Bestimmtes angeben. Seine Formel kann demnach folgendermaßen spezifiziert werden:  $C_{19}H_{26}(OH)_5O_2O_3$ . Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid werden zuerst die fünf Hydroxylwasserstoffe durch Acetyl ersetzt, sodann fügt sich aber zu zwei weiteren Sauerstoffen, erst zu dem einen und später zu dem anderen, je 1 Mgt. Essigsäureanhydrid in analoger Weise, wie sich dieses zu Aldehyd und zu Äthlenoxyd fügt. (LIEB. Ann. 218. 231—56.)

**V. Marcato**, Über die *Brotgärung*. Die Arbeit von CHICANDARD (S. 439) veranlaßt den Vf. zur Mitteilung einiger Versuche, welche er über die Brotgärung schon vor längerer Zeit ausgeführt hat. Die Resultate stimmen zum Teil mit denen von CHICANDARD überein, zum Teil aber weichen sie davon ab. Dabei ist zu bemerken, daß diese Versuche in Venezuela, also in der heißen Zone, ausgeführt wurden, und daß die Lokalität jedenfalls nicht ohne Einfluß darauf ist.

Auch der Vf. konnte in dem gärenden Brotteige keine Spur von *Saccharomyces* nachweisen, sondern nur eine Art bewegliche Sphärobakterien. Während des Prozesses der Brotbildung wird der Kleber und die übrigen Eiweißkörper teilweise gelöst und in Peptone umgewandelt, die durch Tannin etc. nicht mehr fällbar sind. Es bildet sich hierbei auch Amylase als Sekretionsprodukt der Mikrobien.

Alle diese Resultate stehen im Einklange mit denen von CHICANDARD. Allein, während letzterer das Löslichwerden der Stärke nicht konstatieren konnte, hat der Vf. gefunden, daß sich im Anfange der Brotgärung viel Erythroextrin, und bei Beendigung derselben, sobald das Brot in den Ofen geschoben wird, beträchtliche Mengen von Achrodextrin bilden. Es liegt also hier ein Fall der direkten Gärung der Stärke vor. In Venezuela mischt man das zur Brotbereitung dienende Mehl mit Stärke und erhält also eine an Kleber sehr arme Mischung. Wie man sich überzeugen konnte, greift die Bakterie die Stärke erst an, wenn alle Eiweißkörper erschöpft sind.

Hieraus erklärt sich einerseits die aktive und unmittelbare Gärung der Stärke und andererseits die Notwendigkeit, in den dortigen Gegenden sehr aktive, aus Mais, Kartoffeln, Zuckerrohr etc. bereitete Fermente anzuwenden, um einen gut gehenden Teig zu erhalten.

Die oben erwähnte Umwandlung zeigt sich stets, wenn man in den Tropen stärkehaltige Samenkörner, Früchte, Wurzeln zu Brei zerreibt und sich selbst überläßt. Es tritt sehr bald eine aktive und unmittelbare Gärung in der Masse ein. Die Stärke verschwindet unter dem Einflusse der Bakterien, und die Cellulose bleibt zuletzt allein zurück. Wenn man in Europa bereitete Bierhefe (welche während des Transportes in angefeuchtem Mehle aufbewahrt und durch Eis gekühlt wurde) aussäet, so sieht man sie bald verschwinden und an ihrer Stelle Bakterien auftreten. Als der Vf. diese Versuche in Paris wiederholen wollte, gelangen sie nicht: die Stärke blieb stets intakt. Hieraus geht deutlich hervor, daß man bei derartigen Studien über Gärung den lokalen Verhältnissen Rechnung tragen muß.

Im allgemeinen ergibt sich aus diesen Versuchen, daß die Brotgärung jedenfalls durch Bakterien veranlaßt wird, daß aber die verschiedenartige Natur dieser Organismen in dem Teige verschiedene Substanzen hervorbringen kann. (C. r. 96. 1733 — 34. [11.\*] Juni.)

**Alfred Springer**, *Reduktion von Nitraten durch Fermente*. Als der Vf. vor einigen Jahren mit wässrigen Auszügen von Pflanzenwurzeln arbeitete, beobachtete er eine reichliche Entwicklung von Stickoxyd, welches großen Mengen von Nitraten entstammte. Er kam sogleich zu der Ansicht, daß diese Reduktion die Wirkung niederer Organismen sei, welche die Pflanzenwurzeln bedeckten. Dies veranlaßte ihn zu folgenden Versuchen. Er stellte sich Aufgüsse von Wurzeln, Stengeln und Blättern des Tabaks her und teilte jeden Aufguß in vier Teile.

In diesen wurde durch Zusatz von Hefe oder Harn etc. die Gärung eingeleitet. In allen Fällen wurden nicht nur die bereits vorhandenen Nitrate vollständig zerstört, sondern auch noch reichliche Mengen nachträglich zugesetzter. Die Beobachtung zeigte, daß in allen Aufgüssen unter verschiedenen anderen Fermenten eine besondere, durch ihre große Aktivität ausgezeichnete Art vorhanden war. Dieses Ferment ähnelte im Aussehen ganz dem Buttersäureferment. Es bestand aus dünnen, cylindrischen, an den Enden abgerundeten Stäbchen, welche meist isoliert oder zu zweien vereinigt waren. Sie drehten sich rasch in kreisender Bewegung, und dabei bogen sie sich oft so stark, daß sie sich ihre Enden zu einem Kreise schlossen. Ein anderes Ferment oder eine Modifikation des ersteren war etwas kleiner und drehte sich um seinen kürzeren Durchmesser als Axe. Phenol ist ohne Einwirkung auf dieses Ferment und kann dazu dienen, es von den übrigen zu isolieren. Da der Vf. der Meinung war, daß dieses Ferment auch die Reduktion der Nitrate im Boden bewirke, so hat er eine Reihe von Versuchen begonnen. Er sieht sich zur Veröffentlichung derselben durch die Mitteilungen von GAYON und DUPETIT (73) und DEHÉRAIN und MAQUENNE (184) veranlaßt. Die Versuche sind bereits vor einem Jahre ausgeführt worden. Er hat dabei wie jene Chemiker auch das Auftreten von reichlichen Mengen Buttersäure beobachtet. Es ist kaum zweifelhaft, daß das von BÉCHAMP (81. 481) in den Kreideschichten beobachtete und von ihm *Mikrozyma cretae* genannte Ferment mit dem obigen identisch ist. Vielleicht erklären sich die widersprechenden Angaben über das Buttersäureferment durch die Gegenwart jenes weit verbreiteten Fermentes,

welches entweder eine Modifikation des Buttersäurefermentes oder von demselben wirklich verschieden ist. Obgleich es zu den Anaerobiern gehört, so wird es doch durch Luft nicht getötet oder auch nur für längere Zeit gelähmt. Seine größte Aktivität besitzt es zwischen 35 und 40°. Bei Pflanzen findet es sich am reichlichsten an den Wurzeln, weniger auf den Stengeln und noch weniger auf den Blättern. Dies läßt vermuten, daß es für die Aufnahme der stickstoffhaltigen Bestandteile der Pflanzen von Bedeutung ist. Versuche sind im Gange. (Amer. Chem. Journ. 4. 452—53.)

**Adolf Baginsky**, Über das Vorkommen und Verhalten einiger Fermente. 1. Vorkommen des Labfermentes in Pflanzen; 2. Vorkommen des Labfermentes im Dünndarme; 3. Verhalten des Labfermentes bei verschiedenen Temperaturen; 4. Fäulnisfermente (bakterienhaltige Flüssigkeiten) und Labfermente; 5. Pepsin: Vorkommen im Dünndarme; Pepsin und Fäulnisfermente; 6. Trypsin: Prüfung des wässerigen Pankreasextraktes auf ein milchgerinnendes Ferment. Gegenseitige Einwirkung von Trypsin und Pepsin. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 209—21.)

**W. Detmer**, Über den Einfluß der Reaktion *Amylum*, sowie Diastase enthaltender Flüssigkeiten auf den Verlauf des fermentativen Prozesses. Der Vf. findet, daß die Umbildung der Stärke durch Diastase durch Kohlensäure erheblich beschleunigt wird. Andere Versuche mit Citronensäure zeigten, daß schon sehr kleine Mengen davon (0,5 mg) beschleunigend wirken; größere Mengen wirken noch günstiger; wird aber eine bestimmte Säuremenge überschritten, so tritt wieder eine Verlangsamung im Verlaufe des fermentativen Prozesses ein, und die Gegenwart noch größerer Mengen hebt die Wirkung der Diastase völlig auf. Ähnlich verhalten sich Phosphorsäure und Salzsäure. Beachtenswert ist auch die Tatsache, daß selbst ziemlich große Mengen von Carbonsäure den Verlauf des Prozesses der Stärkeumbildung nur in geringfügigem Grade beeinflussen. Wird ein Gemenge von Stärkekleiser und Malzextrakt mit einigen Tropfen konzentrierter Kalilauge versetzt, so kann keine Stärkeumbildung mehr in der Flüssigkeit zu stande kommen. Erteilt man aber dem erwähnten Gemische nur eine äußerst schwache alkalische Reaktion, so ist die Stärkeumbildung noch möglich. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 1—6.)

**Moussette**, Beobachtungen über die Brotgärung. CHICANDARD (S. 439) suchte zu beweisen, daß im Widerspruch mit der herrschenden Meinung bei dem „Aufgehen des Brotteiges“ keine Alkoholgärung stattfindet, sondern daß sich dabei nur Kohlensäure (gemengt mit Wasserstoff und Stickstoff) entwickelt, welche durch eine eigentümliche Gärung (eine Art Fäulnis) der im Mehl existierenden Eiweißkörper entsteht. Diese Theorie stützt sich hauptsächlich auf die Negierung der Tatsache, daß in dem gärenden Brotteig Alkohol vorhanden ist. Einigen Experimentatoren ist allerdings durch Destillation geringer Mengen von Teig der Nachweis von Alkohol nicht gelungen, aber schon im Jahre 1854 hat BARRAL, dessen Assistent der Vf. damals war, die Existenz von Alkohol in dem Dampf nachgewiesen, welcher aus dem Backofen während des Backens entwich. Der Vf., welcher mit der Ausführung dieser Versuche beauftragt war, hat durch Kondensation dieser Dämpfe einen Liter Flüssigkeit erhalten, in welcher leicht durch Destillation Alkohol nachgewiesen und bestimmt werden konnte. Das rohe Kondensationsprodukt enthielt 1,60 Volumprozent Alkohol, 0,06 Gewichtsprozent Essigsäure und eine unbestimmbare Menge derselben Säure, verbunden mit Eisenoxyd, herrührend von den Wänden des Ofens, sowie auch Ammoniak in geringer Menge. Diese Analyse datiert vom 24. Dezember 1854. BARRAL hat sie vielleicht nie veröffentlicht, aber der Vf. ist noch im Besitz seiner Notizen. Man wird sich leicht durch eine Wiederholung des Versuches davon überzeugen können, daß der Alkohol sich unter den Gärungsprodukten des Brotes befindet. Damit will der Vf. aber nicht die von CHICANDARD aufgestellte, sich auf neue Tatsachen stützende Theorie anfechten, welche jedenfalls von Interesse ist. (C. r. 96. 1865. [25.\*] Juni.)

**J. Borodin**, Über krystallinische Nebenprodukte des Chlorophylls. Behandelt man die mechanisch grob zerkleinerten grünen Pflanzenteile mit einer kleinen Menge Alkohol, so erhält man nach 24stündiger Einwirkung im Dunkeln, wenn man einen Tropfen der Flüssigkeit unter das Mikroskop bringt, ein buntes Gemisch höchst mannigfach geformter, krystallinisch aussehender Gebilde von verschiedener Farbe, dessen Analyse folgendes ergeben hat.

Zunächst findet man, wenn man den Versuch mit *Spirogyra* angestellt hat, in regelmäßiger Ausbildung tief- bis schwarzgrüne Krystalle, die sich von allen übrigen nicht bloß durch ihre Farbe, sondern auch durch den Mangel an Doppelbrechung scharf unterscheiden. Alle übrigen Krystalle von verschiedener Form und Farbe sind in Wasser unlöslich, löslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Alkalien, in organischen und in verdünnten organischen Säuren; in konzentrierter Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure nehmen sie sämtlich eine tiefblaue Farbe an. Unterschiede zeigen sich bei den einzelnen Krystallen in ihrem Verhalten gegen verschiedene Grade der Konzentration der Schwefelsäure, ferner in ihrem Verhalten gegen Alkohol und Benzin; einige Krystalle

sind nämlich in Alkohol schwer und in Benzin leicht löslich, andere hingegen verhalten sich gerade umgekehrt. Und diese letztere Reaktion gestattete es, die Krystalle in zwei Gruppen zu sondern und näher zu untersuchen.

In die Gruppe der in Benzin leicht und in Alkohol schwer löslichen Krystalle gehören zunächst rote Schüppchen, deren ganz charakteristische Reaktionen gegen verschiedene Konzentrationen von Schwefelsäure genau geschildert werden, und dann violette Krystalle, welche in ihren sonstigen Reaktionen auffallend mit den roten Schüppchen übereinstimmen, so daß die Vermutung berechtigt erscheint, daß es im Grunde ein und dieselbe Substanz wäre, die in besonders dünnen Blättchen nicht mehr rot erscheint; aber es fehlen Übergänge von den violetten zu den roten Krystallen, so daß diese Vermutung der Entscheidung noch sehr bedarf. Zu den in Alkohol leicht und in Benzin schwer löslichen Krystallen gehören gelbe Pigmente, von denen zunächst zwei genau unterschieden werden konnten, eins, das aus dem Spirogyrauszuge in Form strohgelber Schuppen gewonnen wurde, und ein zweites, das aus einem ähnlich behandelten Extrakt von *Betula verrucosa* gewonnen war in Form von goldgelben Navikeln. Auch für diese beiden gelben krystallinischen Pigmente gab Vf. ausführlich die charakteristischen Reaktionen an.

Was nun die Verbreitung dieser Pigmente betrifft, so kommen die roten Schuppen zweifellos in allen chlorophyllführenden Pflanzen vor. Vf. zählt 134 Repräsentanten aller wichtigen Pflanzengruppen auf, in denen er sie gefunden; sie kommen auch in ausgekochten und durch Trocknen getöteten Blättern vor; fehlen aber in jungen Blättern regelmäßig vor dem Juni. Der zweite Farbstoff, die violetten Krystalle, ist zwar weit, aber wie es scheint, nicht allgemein verbreitet; nachgewiesen ist er bisher bei 15 verschiedenen Pflanzen. Weiter verbreitet ist der strohgelbe Farbstoff, obwohl es noch zweifelhaft ist, ob er, wie der rote Farbstoff, in jeder chlorophyllführenden Pflanze vorkommt; nachgewiesen ist derselbe in 25 verschiedenen Pflanzen, und ist auch in anderen noch gesehen worden. Hingegen hat das goldgelbe Pigment eine viel begrenztere Verbreitung, und ist dasselbe bisher nur in neun Pflanzen gefunden.

Nachdem Vf. die von ihm beschriebenen krystallinischen Pigmente mit den von früheren Beobachtern gefundenen Pflanzenpigmenten verglichen, faßt er die Resultate seiner Arbeit kurz in folgende Sätze zusammen: 1. Das Reinchlorophyll wird in den grünen Pflanzenteilen von mehreren leicht krystallisierenden Nebenpigmenten begleitet. 2. Alle diese Nebenpigmente besitzen die Eigenschaft, von konzentrierter Schwefelsäure gebläut zu werden. 3. Sie können in zwei Gruppen geteilt werden, je nachdem sie in Benzin oder in Alkohol leicht löslich sind. 4. Die in Alkohol löslicheren werden auch von Schwefelsäure und Eisessig leichter angegriffen. 5. In die erste Gruppe gehört BOUGAREL'S Erithrophyll, welches ein durchaus konstanter Begleiter des Chlorophylls zu sein scheint. 6. Vielleicht kann noch ein zweiter Stoff derselben Gruppe unterschieden werden. 7. Die zweite Gruppe bildet das sogenannte Xanthophyll. 8. Letzteres scheint in vielen Fällen ein Gemenge zweier verschieden krystallisierender Körper zu sein. (Bull. de l'Acad. imp. des sc. de St. Pétersbourg. 28. 328; Nf. 16. 260.)

**Edmund O. v. Lippmann**, Über eine neue, im Rübensaft vorkommende Säure. Gelegentlich seiner Untersuchungen über die Inkrustationen, die sich bei der Verarbeitung unreifer oder zersetzter Rüben in den Verdampfapparaten abscheiden, hat Vf. bereits erwähnt, daß sich aus denselben mehrere krystallisierte, in Äther lösliche Säuren gewinnen lassen, deren annähernde Trennung sich durch fraktioniertes Ausziehen mit Äther, durch fraktionierte Krystallisation, durch Darstellung von Kalksalzen, sowie durch fraktioniertes Verdunsten der ätherischen Lösungen bewerkstelligen läßt, — vorausgesetzt, daß man eine den großen Verlusten, mit denen die wiederholte Ausführung obiger Operationen verbunden ist, entsprechende Menge Material anwenden kann.

Nachdem Vf. aus solchen Niederschlägen bereits (neben Citronensäure) Aconitsäure, Tricarballesäure und Malonsäure dargestellt hatte, ist ihm neuerdings die Isolierung noch einer anderen, in denselben enthaltenen Säure gelungen; bei der Behandlung des Gemisches der rohen Säure (erhalten durch Ausschütteln der wässerigen Lösung der durch Neutralisation der Kalksalze mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Säuren) mit kleinen, zur Auflösung der ganzen Menge unzureichenden Quantitäten Äther, war dieselbe in die ersten Fraktionen übergegangen, die jedoch beim Abdunsten des Äthers nur einen dicken, sehr sauren Sirup lieferten, der auch nach wiederholter Reinigung keinen fälschbaren Körper ergab und daher bei Seite gesetzt wurde. Nach etwa zweijährigem Stehen hatten sich aber in demselben schöne nadelförmige Krystalle gebildet, welche fast die ganze Masse erfüllten, und durch Auflegen auf einen Ziegelstein von der sie durchtränkenden Mutterlauge leicht befreit werden konnten.

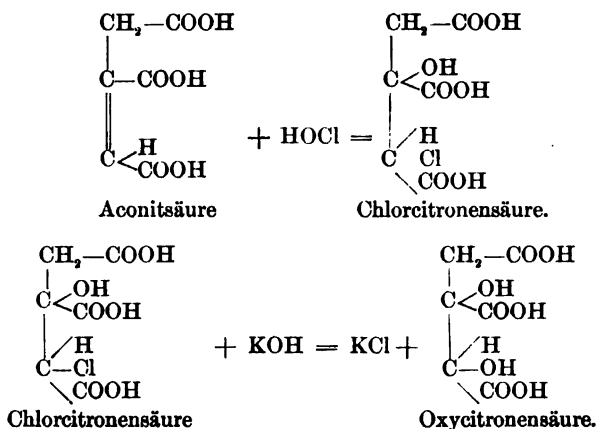
Die Krystalle erwiesen sich in Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht löslich und wurden aus Äther mehrmals umkrystallisiert; in der Regel bleibt hierbei zunächst ein Sirup zurück, der aber beim Einrühren einiger Krystallstückchen rasch erstarrt. Die reine



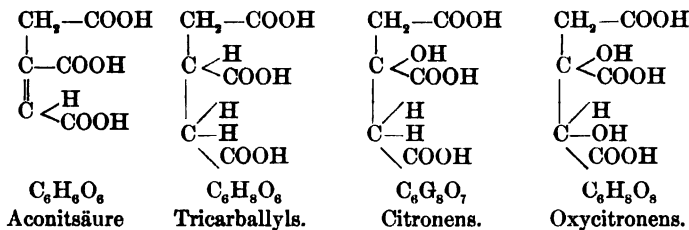
Substanz ergab bei der Analyse die Formel  $C_6H_8O_6$ . Der Körper ist eine starke dreibasische Säure; die Alkalisalze sind leicht löslich und trocknen zu zähen amorphen Massen ein; das Barytsalz bildet weiße, in Wasser und Alkohol unlösliche Körner und besitzt die Formel  $(C_6H_7O_6)_2Ba_2 + 5H_2O$ . Das analoge Kalksalz enthält doppelt soviel Krystallwasser:  $(C_6H_7O_6)_2Ca_2 + 10H_2O$ . Das Krystallwasser entweicht vollständig erst bei über  $200^\circ C$ , bei weiterem Erhitzen tritt Zersetzung der Salze ein.

Eine Säure von der Zusammensetzung  $C_6H_8O_6$  hat PAWOLLEK (75. 772) unter dem Namen *Oxycitronensäure* beschrieben; er erhielt dieselbe beim Kochen der höchst unbeständigen Chlorcitronensäure,  $C_6H_7ClO_6$ , welche durch Addition von unterchloriger Säure an Aconitsäure entsteht, mit Wasser oder Alkalien. Die Eigenschaften dieser Säure stimmen mit denen der von mir dargestellten Säure überein, nur konnte PAWOLLEK die freie Säure nicht krystallisiert erhalten und fand im Kalksalze bloß 9 Moleküle Krystallwasser; trotz dieser geringen Unterschiede, und obwohl Isomeren theoretisch möglich sind, hält Vf. doch die Säuren für identisch und beabsichtigt, dies durch Neudarstellung der Oxycitronensäure nach PAWOLLECK's Angaben näher zu beweisen; erwähnt sei noch, daß das Kalksalz in verdünnter Essigsäure leicht löslich ist, was auch PAWOLLECK ausdrücklich hervorhebt.

Vergegenwärtigt man sich, daß die Chlorcitronensäure aus Aconitsäure und unterchloriger Säure entsteht, durch naszierenden Wasserstoff in Citronensäure zurückverwandelt wird und beim Kochen mit Alkali in Oxycitronensäure und Salzsäure zerfällt, so kann man sich diesen Vorgang nicht wohl anders als in folgender Weise vorstellen:



Zwischen Aconitsäure, Tricarballoylsäure, Citronensäure und Oxycitronensäure (die sämtlich im Rübensafte, resp. in Niederschlägen aus demselben nachgewiesen sind) ergibt sich dann nachstehende Beziehung:



Dieselbe ist auch in pflanzenphysiologischer Hinsicht nicht uninteressant, wenn man bedenkt, daß die Citronensäure durch bloße Wasserabspaltung Aconitsäure und diese durch Addition von Wasserstoff direkt Tricarballoylsäure liefert.

Da die Oxycitronensäure nach obiger Formel ein sogen. asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, so wurde auch das Verhalten derselben gegen polarisiertes Licht untersucht; die Säure ist jedoch optisch inaktiv. (Deutsche Zuckerindustrie 1883. 403; SCHEIBLER's Neue Ztschr. f. Rüb.-Z.-Ind. 10. 217—18.)

E. Schulze und J. Barbieri, Über *Phenylamidopropionsäure*, *Amidovaleriansäure*

und einige andere stickstoffhaltige Bestandteile der Keimlinge von *Lupinus luteus*. Die Axenorgane der Lupinenkeimlinge enthalten, wie bereits früher (81. 694; 82. 89) mitgeteilt wurde, nach zwei- bis dreiwöchentlicher Dauer der Keimung außerordentlich viel Asparagin, daneben nicht ganz unbedeutliche Mengen von Phenylamidopropionsäure und Amidovaleriansäure. Leucin und Tyrosin sind wahrscheinlich vorhanden, aber nur in sehr geringer Quantität und konnten nicht bestimmt nachgewiesen werden. Die Cotyledonen enthalten viel weniger Asparagin als die Axenorgane, immerhin ist dieser Stoff nach zwei- bis dreiwöchentlicher Dauer der Keimung in ansehnlicher Quantität vorhanden. Amidosäuren (hauptsächlich Leucin?) ließen sich aus den Cotyledonen nur in sehr geringer Menge gewinnen. Körper der *Xanthingruppe* sind sowohl in den Cotyledonen wie in den Axenorganen vorhanden. *Lecithin* ist in den letzteren nachgewiesen und fehlt vermutlich auch in den Cotyledonen nicht. *Peptone* finden sich in den verschiedenen Teilen der Keimlinge vor, aber nur in geringer Menge.

Über die Bildungsweise der in den Keimlingen aufgefundenen Stoffe sind folgende Bemerkungen zu machen: Das Asparagin kann nur aus den Eiweißstoffen gebildet worden sein; den die ungekeimten Samen enthalten nichteiweißartige Stickstoffverbindungen nur in so geringer Menge, daß der Stickstoff derselben nicht entfernt zur Lieferung der großen Stickstoffquantität hinreicht, welche sich nach mehrwöchentlicher Dauer der Keimung in Form von Asparagin vorfindet. Über die Entstehung der Amidosäuren läßt sich zwar etwas absolut Sicheres nicht aussagen; da jedoch in den ungekeimten Samen Amidosäuren nicht aufzufinden waren, da ferner Stoffe der gleichen Art bei der Zersetzung der Eiweißsubstanzen durch Säuren und Alkalien entstehen, so muß es gewiß für sehr wahrscheinlich erklärt werden, daß die in den Keimlingen aufgefundenen Amidosäuren einem während des Keimungsprozesses erfolgten Zerfall von Eiweißstoffen ihre Entstehung verdanken. Daß die Körper der *Xanthingruppe* bei der Zersetzung des Nucleins sich bilden, ist bekanntlich von A. KOSSEL (81. 485; 82. 532) nachgewiesen worden. (Journ. prakt. Chem. 27. 337—62.)

G. Hüfner und Richard Kütz, Über den Sauerstoffgehalt des Hämoglobins. Die Vf. haben ihre Versuche zur Entscheidung der Frage angestellt, ob das Hämoglobin eine niedrigere oder eine höhere Oxydationsstufe des Blutfarbstoffes ist als das Oxyhämoglobin, oder ob es nicht vielleicht gar mit gleichviel Sauerstoff wie letzteres beladen ist, denselben aber fester gebunden enthalte. Die erhaltenen Resultate sind nur im Sinne der letzten Ansicht zu deuten. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 366—74.)

J. Otto, Über das Oxyhämoglobin des Schweines. Der Vf. beschreibt zunächst die Darstellung des kristallisierten Oxyhämoglobins aus Schweineblut und findet, daß dasselbe in seiner Zusammensetzung dem des Hundeblutes äußerst nahe steht und sich demselben auch im übrigen ähnlich verhält. Ferner teilt er einen Versuch mit, welcher ausgeführt wurde, um zu bestimmen, welche Menge Sauerstoff das Schweinehämoglobin zu binden vermag. Das Resultat desselben macht die Annahme höchst wahrscheinlich, daß auch in dieser Beziehung zwischen dem Hämoglobin des Hundes und dem des Schweines eine sehr nahe, wenn nicht vollkommene Übereinstimmung herrscht. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 57—64.)

E. Salkowski, Über das Verhalten des Kohlenoxydblutes zu Schwefelwasserstoff. Zum Nachweise von Kohlenoxyd im Blute empfiehlt Vf. ein Verfahren, welches auf der großen Resistenz des Kohlenoxydhämoglobins gegen Schwefelwasserstoff beruht. Zu 50 ccm Wasser tropft man 20—24 Tropfen des Blutes; die Lösung versetzt man im Reagensglase mit dem halben bis dreiviertel Volum gesättigten Schwefelwasserstoffwassers und schüttelt sie einigemal durch; genuines Blut färbt sich schnell schmutziggelb, Kohlenoxydblut verändert seine rote Farbe nicht merklich. Schmilzt man die Perlen zu, so hält sich der charakteristische Unterschied monatelang, vielleicht unbegrenzt lange. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 114; Med. C.-Bl. 21. 459.)

E. Salkowski, Über die Oxydation im Blute. Des Blut übt bekanntlich außerhalb des Körpers eine äußerst schwache oxydierende Wirkung aus. Vf. hat versucht, ob sich diese Wirkung nicht steigern läßt, wenn die Oberfläche sehr vergrößert und zu einer fortwährenden Erneuerung des Sauerstoffes Gelegenheit giebt. Zu diesem Zwecke wurde das Blut, nachdem es mit der zu oxydierenden Substanz versetzt war, mittels des Spray-Apparates verstäubt, wieder gesammelt und aufs neue verstäubt. Durchschnittlich wurden 2—2½ l Blut zu dem Versuche genommen, deren Verstäubung etwa eine halbe bis eine ganze Stunde erforderte. Der ganze Versuch dauerte 8—16 Stunden. Es gelang damit in der That, dem Blute zugesetztes Salicylaldehyd in ansehnlicher Menge zu Salicylsäure, welche rein dargestellt wurde, zu oxydieren, dagegen gelang die Oxydation von Hydrozimmtsäure zu Benzoesäure gar nicht und die von Benzol zu Phenol nur spurenweise. Die Verstäubung allein (ohne Blut) unter sonst möglichst denselben Bedingungen bewirkte keine Oxydation. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 115; Med. C.-Bl. 21. 459.)

**John Marshall**, *Bestimmung des Molekulargewichtes vom Hundehämoglobin durch Verdrängung des Kohlenoxydes seiner Kohlenoxydverbindung mittels Stickoxyd*. Der Vf. fand, daß 1 g Hämoglobin 1,202 ccm (bei 0° und 1 m Druck) Kohlenoxyd festhält. Mit Hilfe dieser Zahl und des bekannten spezifischen Gewichtes von Kohlenoxyd (1 ccm wiegt bei 0° und 760 mm Druck 0,0012515 g) berechnet sich das Molekulargewicht des Hämoglobins, m, aus der Proportion:

$$\begin{aligned} 28:1,982 &= m:1000 \\ m &= 14127. \end{aligned}$$

HÜFNER rechnete aus seinen Versuchen unter Zuhilfenahme einer einfachen Interpolation für m den Wert 14129 heraus. Nimmt man letzteren Wert als richtig an, so ergibt sich das Molekulargewicht des Kohlenoxydhämoglobins = 14157, und seine empirische Formel wäre:  $C_{337}H_{1025}N_{164}FeS_3O_{180}$ . (Ztschr. physiol. Chem. 7. 81—92.)

**Richard Kütz**, *Bestimmung des Molekulargewichtes vom Schweinehämoglobin durch Verdrängung des Kohlenoxydes seiner Kohlenoxydverbindung mittels Stickoxyd*. Vf. berechnet aus seinen Resultaten das Molekulargewicht des Kohlenoxydhämoglobins vom Schweineblute gleich 13559, wonach man die Formel  $C_{310}H_{1006}N_{156}S_3FeO_{180}$  berechnen kann, welche dem Molekulargewichte 13541 entspricht. Ihm würde ein Hämoglobin vom Molekulargewichte 13513 und der empirischen Formel  $C_{298}H_{1005}N_{150}S_3FeO_{179}$  entsprechen. Können diese Formeln zwar keinen Anspruch darauf erheben, die tatsächlichen Molekulargewichte auszudrücken, so weisen sie bei einem Vergleiche mit denen, welche HÜFNER (Journ. prakt. Chem. 22. 385) und MARSHALL (siehe vorstehende Mitteilung) für die korrespondierenden Verbindungen aus Hundeblut festgestellt haben, wenigstens mit Sicherheit darauf hin, daß dem Hämoglobin des Hundes ein etwas höheres Molekulargewicht als dem des Schweines zukommt. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 384—98.)

**G. Hüfner und J. Otto**, *Über krystallinisches Methämoglobin*. Als krystallisiertes Schweineoxyhämoglobin behufs des Umkrystallisierens mit dem vierten Teile absoluten Alkohols versetzt und dann in eine Kältemischung gestellt worden war, beobachtete man nach mehreren Tagen nicht die gewünschten hellroten Krystalle des Oxyhämoglobins, sondern eine schmutziggelbe, dickliche, breiartige Masse. Eine mikroskopische Untersuchung ergab, daß der ganze Brei aus feinen Krystallnadeln bestand, die sich in reinem Wasser mit brauner, in alkalischen Flüssigkeiten mit roter Farbe lösten. Hierdurch, namentlich aber durch die an den Lösungen beobachteten Spektralerscheinungen wurde es höchst wahrscheinlich, daß man es mit krystallisiertem Methämoglobin zu thun habe, eine Wahrscheinlichkeit, die sich dadurch zur Gewißheit erhob, daß es gelang, das Präparat umzukrystallisieren und zu analysieren. Nach den Beobachtungen der Vf. besitzt gerade das Schweineblut eine außerordentliche Neigung, krystallinisches Methämoglobin statt Oxyhämoglobin zu geben. Um aber doch solche Krystalle in allen Fällen sicher und rasch zu gewinnen, empfiehlt es sich, eine konzentrierte Lösung des frisch bereiteten Oxyhämoglobins, wie es JÄDERHOLM vorschlägt, mit einer kleinen Menge roten Blutlaugensalzes — für ein halbes Liter einer möglichst konzentrierten, warm bereiteten Lösung genügen ein oder zwei Kryställchen von der Größe eines Gerstenkornes — zu versetzen und dann kurze Zeit zu schütteln. Die hellrote Farbe der Lösung geht dabei binnen wenigen Minuten in ein dunkles Braun über, und aus dieser Lösung kann man dann, wie oben angegeben, durch Zusatz von Alkohol und durch Anwendung von Kälte innerhalb eines oder mehrerer Tage eine reichliche Menge der gewünschten Krystalle ausscheiden.

Durch diese Versuche ist der Beweis geliefert, daß das sogen. Methämoglobin (wenigstens dasjenige des Schweines) kein bloßes Gemenge, sondern daß es ein wirkliches, gut krystallisierendes Individuum ist; ein Körper, der, namentlich auch den ausgeführten Analysen zufolge, dem Oxyhämoglobin äußerst nahe verwandt und vielleicht nur durch eine festere Bindungsweise des ihm anhängenden Sauerstoffes von jenem verschieden ist. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 65—70.)

**Piero Giacosa**, *Studien über die chemische Zusammensetzung des Eies und seiner Hüllen beim Frosche*. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 40—56.)

**H. Weiske**, *Über die Zusammensetzung von Fischschuppen und Fischknochen*. Die qualitative Prüfung von Karpfen- und Hechtsschuppen ergab, daß die organische Substanz derselben nur aus Collagen und nicht aus Chondrigen bestand. Die quantitative Untersuchung ergab für die Karpfenschuppen 68,50 Collagen, 0,88 Fett und 30,62 anorganische Substanz, für die Hechtsschuppen 57,83 Collagen, 0,02 Fett und 42,15 anorganische Substanz. Die letztere bestand bei den Karpfenschuppen aus 15,98 CaO, 0,48 MgO, 13,12 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 1,43 CO<sub>2</sub>; für die Hechtsschuppen 21,93 CaO, 0,51 MgO, 18,00 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 2,30 CO<sub>2</sub>. Eine Berechnung dieser Zahlen ergibt, daß in den Fischschuppen wie in der Knochensubstanz

neben dem normalen Kalksalze  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , auch geringe Mengen von Dicalciumphosphat,  $\text{CaHPO}_4$ , vorhanden sind.

Weiter untersuchte der Vf. die knöchernen Bildungen in der Lederhaut (Hautknochen oder sogen. Steine) des *Steinbutt*. Mit Wasser gekocht, lieferte die organische Substanz Glutin. Sie betrug 34 p. c., die anorganische 66 p. c. Letztere enthielt im Durchschnitte 54,08 p. c.  $\text{CaO}$  und 45,92 p. c.  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; von Magnesia waren nur Spuren vorhanden. Die für Kalk- und Phosphorsäure gefundenen Zahlen entsprechen fast genau der Formel  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Endlich wurden auch die Knochen des *Steinbutt* untersucht. Dieselben bestanden aus 37,80 organischer und 62,20 p. c. anorganischer Substanz; letztere aus 53,13  $\text{CaO}$ , 0,91  $\text{MgO}$  und 42,72  $\text{P}_2\text{O}_5$ . (*Ztschr. physiol. Chem.* 7. 466—73.)

**H. Weiske**, *Beitrag zur Knochenanalyse*. (*Ztschr. physiol. Chem.* 7. 474—78.)

**M. Jaffe**, *Über das Vorkommen von Mannit im normalen Hundeharn*. Der Vf. hatte zuerst im Harn von Hunden, welche längere Zeit Morphin erhalten hatten, Mannit aufgefunden, doch zeigte sich, daß auch im normalen Harn bei Fütterung mit Roggenbrot Mannit auftritt. Über den Ursprung desselben wurden weitere Versuche angestellt, welche zeigten, daß bei Fütterung mit anderen Kohlehydraten (Traubenzucker, Rohrzucker, Milchzucker, gekochte Stärke, Dextrin) niemals die geringste Spur von Mannit im Harn nachgewiesen werden konnte. Ebenso wenig bei Fütterung mit Eiweißkörpern und Fett. Es war deshalb zu untersuchen, ob Mannit im Roggenbrote enthalten sei. Die Untersuchung bot manche Schwierigkeiten dar, doch gelang schließlich dieser Nachweis mit Sicherheit. *Das Vorkommen von Mannit im Brode* ist bis jetzt nicht bekannt, doch soll das *Mutterkorn* bisweilen Mannit enthalten (siehe Neues Handwörterbuch der Chemie 4. 265). Ob nun der Mannitgehalt des Roggenbrotes aus beigemengtem *Secale cornutum* stammt, oder ob er dem reinen Getreidemehle zukommt, muß durch weitere Untersuchungen ermittelt werden. (*Ztschr. physiol. Chem.* 7. 297—305.)

**E. Salkowski**, *Über die Löslichkeitsverhältnisse des phosphorsauren Kalkes im Harn*. Der Vf. bespricht die Erscheinung, daß sich normaler Harn häufig beim Erhitzen trübt (von ausgeschiedenem Calciumphosphat) und nachher beim Erkalten wieder aufklärt. Er zeigt, daß sich eine Lösung von primärem Kaliumphosphat,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , deren Konzentration sich innerhalb der im Harn vorkommenden hält (also ungefähr 0,2  $\text{P}_2\text{O}_5$  in 100 ccm), wenn sie mit einigen Tropfen Chlorcalciumlösung versetzt wird, klar bleibt, sich aber trübt, sobald man sie zum Kochen erhitzt, wobei sich bei fortbestehender saurer Reaktion Calciumphosphat ausscheidet. Dasselbe wird aber nicht vollständig ausgeschieden. Das Filtrat von dem flockig gelatinösen Niederschlage enthält vielmehr noch Phosphorsäure und Calcium und giebt dementsprechend, mit Ammoniak erwärmt, aufs neue einen Niederschlag von Calciumphosphat, und das Filtrat von diesem Niederschlage enthielt noch Alkaliphosphat neben kleinen Mengen Chlorkalium. Wir haben also hier genau die Verhältnisse des Harns, ohne daß die Flüssigkeit etwas anderes als Phosphorsäure, Kalium, Calcium und kleine Mengen von Chlor enthält. (*Ztschr. physiol. Chem.* 7. 119—23.)

### Kleine Mitteilungen.

**Berichtigende Notiz über Selbstentzündung von Steinkohle**, von F. MUCK. In das Chemische Centralblatt (Nr. 21. 335) ist eine kurze Mitteilung des *Polyt. Journals* (247. 506—507) über Selbstentzündung von Steinkohle „nach den Comptes rendus de la société de l'industrie minérale“ übergegangen.

In besagter Mitteilung des *Polyt. Journals* ist FAYOL als derjenige bezeichnet, welcher die Sauerstoffaufnahme der Kohlen selbst — und nicht, wie man früher glaubte, die Oxydation des Schwefelkieses — als die Ursache der Selbstentzündung derselben erkannt habe. Die auszügliche Mitteilung des *Polyt. Journals* erscheint um so befremdlicher, als gerade dieses Journal es ist, in welchem bereits im Jahre 1870 (195. 449 ff.) die damals berechtigtes Aufsehen erregende Abhandlung von E. RICHTERS erschienen ist, welche die Veränderungen der Steinkohlen beim Lagern an der Luft überhaupt und die Ursachen der Selbstentzündung derselben im besonderen zum Gegenstande hat. E. RICHTERS ist es, und kein anderer, welcher schon vor 13 Jahren die Sauerstoffaufnahme der Kohlen — beim Erhitzen nicht nur, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur — zuerst nachgewiesen und als wesentliche, wenn nicht alleinige Ursache der Selbstentzündung erkannt, resp. ganz bestimmt bezeichnet hat.

Mich mit der Sache hier zu befassen, ist mir wohl nahe genug gelegt durch den Umstand,

daß ich in meiner 1881 erschienenen Steinkohlenchemie (S. 133—134) die unberechtigten Prioritätsansprüche FAYOL's (auch unter sonstiger Beleuchtung des chemischen Teiles von dessen Arbeit) auf das Nachdrücklichste zurückgewiesen habe.

Ich halte bezüglich der FAYOL'schen Mitteilungen und Auslassungen auch heute noch die l. c. gemachte Behauptung aufrecht, daß „die unmittelbare Anlehnung an die Arbeiten deutscher Chemiker, ja, die Reproduktion derselben, insbesondere der RICHTER'schen, unverkennbar ist“.

Den Wert der FAYOL'schen Zahlenangaben für die Entzündungstemperaturen verschiedener Kohlengattungen will ich dermalen nicht in Frage gestellt wissen. (Bochum, 6. August).

**Natur der Schlagwetter**, von HILT. Nach SCHULZ ist es wahrscheinlich, daß die Schlagwetter außer Methan,  $\text{CH}_4$ , noch andere Kohlenwasserstoffe, etwa Äthylen,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , enthalten, welche gefährlicher sind, als ersteres. ABEL unterscheidet gewöhnliche und scharfe oder rasche Schlagwetter, letztere mit einer Unterart, sog. Silvergase, und hat nachgewiesen, daß Wetter erst bei über 6 p. c. Methan entzündlich werden, während auch in Steinkohlengruben Gase auftreten können, welche, mit Luft gemischt, schon bei etwa 3 p. c. entzündliche Gemische bilden. Während methanhaltige Wetter um die Lampenflamme eine leicht wahrnehmbare blaue Aureole bilden, so rufen die scharfen Schlagwetter nur eine Zuspitzung der Flamme hervor, so daß dadurch dem Bergmann ein Warnungszeichen nicht mehr gegeben wird. Während Methan geruchlos ist, so hat man auf manchen Gruben Schlagwetter am Geruch erkannt, wohl bei einem Äthylengehalt möglich. Während die französische Schlagwetterkommission nach dieser Richtung hin gar nicht gearbeitet hat, so bleibt es der deutschen vorbehalten, diese Lücke auszufüllen, und hat bereits SCHORNDORFF gefunden, daß Grubengase aus der Wälderthonformation 10—38 p. c. Äthylwasserstoff,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , enthalten. Vf. schreibt indes diesem Gase weniger gefährliche Wirkung zu, als dem Kohlenstaube bei Explosionen und findet es unbegreiflich, daß MALLARD und LE CHATELIER bei ihren desfallsigen Untersuchungen und Resultaten zu entgegengesetzter Ansicht gekommen sind. Es sei wahrscheinlich gemacht, daß, wenn zu einer mäßigen, für sich nicht allein explosiblen Beimischung von Grubengase zu den Grubenwettern noch Kohlenstaub von gasreichen Kohlen hinzutrete, schon durch die Flamme des Grubenlichtes und noch mehr durch die des Sprengschusses eine wirkliche Explosion veranlaßt werden könne, die, räumlich beschränkt, weiter getragen werden und mehrere räumlich beschränkte Explosionen herbeiführen könne, welche schließlich dieselben Folgen haben, wie eine großartige allgemeine Explosion. Dabei liefere der Kohlenstoff weit mehr schädliches Kohlenoxydgas, als Grubengase beim Verbrennen, wodurch gewiß mehrere der bisher unerklärt gebliebenen größeren Grubenunglücke zu erklären seien. (B. H. Z. 42. 277.)

**Goldsecheidung durch Elektrizität**, von R. BARKER. Beim Goldbergbau in Quarzschieften wird der Quarz gewöhnlich in Stampfmühlen zu Staub zermalmt und dann durch einen Wasserstrom über eine Quecksilberfläche geführt. Infolge der Verwandtschaft zwischen Gold und Quecksilber werden die Goldstäubchen vom Quecksilber aufgezogen, während die Quarzteilechen vom Wasserstrom weitergeführt werden. Außer Gold haben aber auch noch andere Elemente, wie Sauerstoff, Schwefel und Arsenik lebhaftere Verwandtschaft zum Quecksilber und werden aus dem Erz teilweise mit zurückgehalten und von dem Quecksilber aufgenommen. Dieser Vorgang verursacht großen Verlust an Gold, weil, sobald das Quecksilber angegriffen wird, das Gold nicht mehr gut ausgezogen werden kann, sondern größtenteils entweicht. Bisher gebrauchte man dagegen die Auskunft, in häufigen Zischenräumen das kranke Quecksilber zu entfernen und abdestillieren. Allein dieser Prozeß verursacht soviel Auslagen, daß manche Gruben dadurch passiv wurden. Neuerdings hat nun der Vf. eine Methode gefunden, um diesem Mißstand vorzubeugen. Nach seinem Prozeß wird das Quecksilber mit dem Zinkpol einer galvanischen Batterie oder einer Dynamomaschine in Verbindung gebracht und das darüber fließende Wasser mit dem Kupferpol desselben Stromerzeugers. Auf diese Weise wird ein elektrischer Strom erlangt, der vom Wasser zum Quecksilber zieht und den auf der Oberfläche des Quecksilbers niedergeschlagenen Schaum abschöpft, als wenn er durch einen beständigen Luftstrom weggetrieben würde, so daß die Oberfläche des Quecksilbers fortwährend so glänzend bleibt, um seine Anziehungskraft auf die darüber fließenden Goldpartikeln ungeschwächt auszuüben. Bewährt sich die Methode, so findet sie ein weites Feld der Anwendung und wird auch auf die Erhöhung der Goldproduktion wohl nicht ohne Rückwirkung sein. (Engineering; Pol. Not. 88. 204.)

**Bereitung von Bromjodsilbergelatine**. LIESEGANG's Vorschrift hierfür ist folgende: Man löst 4 g Gelatine, 15 g Bromkalium und 1 g Jodkalium in 100 ccm Wasser bei 25° C., ferner 22 g Silbernitrat in 200 ccm Wasser und gießt die Silberlösung langsam unter Umrühren in die Gelatinelösung. Das Gefäß, worin das Silbernitrat gelöst wurde, spült man mit 100 ccm Wasser aus, die man auch noch zu der Gelatinelösung gießt. Die Kochflasche mit der Emulsion stellt man in siedendes Wasser; je länger man sie darin läßt, um so mehr steigert sich die

Empfindlichkeit, bis schließlich Schleier entsteht. Man löst sodann 20 g Gelatine in 200 ccm Wasser und mischt diese Lösung mit der Emulsion. Die erstarrte Emulsion wird in bekannter Weise gewaschen und gelöst.

Nach SCOLIK fügt man zu 500 ccm Wasser 24 g Bromammonium, 24 g Bromkalium, 5 g Jodkalium und 80 g SIMEONS'sche harte Gelatine, darauf nach erfolgter Auflösung eine Lösung von 60 g Silbernitrat in 500 ccm Wasser, sodann soviel Ammoniak, daß der entstehende Niederschlag sich wieder auflöst. Man läßt bei 50° C.  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunde digerieren, wobei man fortwährend aufrührt, weil sonst das Bromsilber zu Boden fällt. Schließlich wird filtriert. Die Emulsion wird als sehr empfindlich bezeichnet. Die Platten fixieren sehr langsam und bedürfen meist der Verstärkung. (Phot. Arch. 24. 57 und 91; Pol. Not. 38. 202.)

**Deltametall, eine neue Legierung**, von ALEXANDER DICK. Es ist bekannt, daß die Gegenwart von Eisen in Legierungen von Kupfer und Zink die äußeren Eigenschaften dieser Stoffe wesentlich verbessert. Die ausgedehntesten Versuche, um das Eisen in die in rede stehende Verbindung einzuführen, haben indessen bislang keine praktisch verwertbaren Resultate ergeben; die erhaltenen Produkte fielen zu ungleichmäßig in ihrer Zusammensetzung aus. Vf. hat Versuche angestellt und derartig günstige Resultate in betreff der gleichmäßigen Verteilung des Eisens in Kupfer- und Zinklegierungen erzielt, daß die praktische Verwendbarkeit der Produkte durch den neuen Prozeß zugesichert ist. Dieser Erfolg ist dadurch erreicht, daß das geschmolzene Eisen zunächst mit dem Zink legiert wird, welches letztere sofort mit dem ersteren eine innige Verbindung eingeht. Die Aufnahmefähigkeit des Zinkes für Eisen ist abhängig von der Temperatur, welche das geschmolzene Zink besitzt. Es muß demnach, soll ein vollständig homogenes Material erzielt werden, die Temperatur während der ganzen Dauer des Prozesses sorgfältig auf derselben Höhe erhalten werden.

Das schließlich dargestellte Metall zeigt große Härte und Zähigkeit. Eine Gußprobe davon ergab eine Zugfestigkeit von 22 Tonnen pro Q.-Zoll, geschmiedet oder gewalzt eine solche von 33 Tonnen pro Q.-Zoll; zu Draht ausgezogen, war eine Belastung von gar 62 Tonnen pro Q.-Zoll erforderlich, bevor der Bruch eintrat. Das Metall ist leicht zu bearbeiten, nimmt eine hohe Politur an, wird weniger leicht trübe als Messing und dürfte eine gleich passende Verwertung für technische und Kunstzwecke finden. (Gesundheits-Ing. u. Ztschr. f. Opt. u. Mech. 1883. 82; Pol. Not. 38. 199.)

**Fortschritte in der Fabrikation kohlen-saurer und kaustischer Alkalien**, von G. GRÜNEBERG und J. VORSTER. Die Vf. haben neuerdings vorgeschlagen, zur Bereitung von Soda aus Kochsalz letzteres mit breiförmiger Thonerde zu vermischen, die Masse dann zu trocknen, zu zerkleinern und mit stark, bis auf Rotglut überhitztem Dampf zu behandeln. Unter Entweichen von Salzsäure bleibt Natronaluminat zurück, welches mit Wasser ausgelaugt und mit Kohlensäure und Ätzkalk zerlegt wird, je nachdem Soda oder Ätznatron erhalten werden soll. Statt Thonerde können auch Eisenoxyd und andere Metalloxyde benutzt werden. Zur Bereitung von kohlen-saurem und ätzendem Kali bedient man sich statt Chlornatriums des Chlorkaliums.

Nach dem patentierten Verfahren von LÖWIG in Breslau wird ein inniges Gemenge von 1 Mol. kohlen-saurem Natron oder kohlen-saurem Kali und 2 Mol. feingekörntem, möglichst reinem, kiesel-säure-freiem Eisenoxyd, am besten Roteisenstein oder Eisenglanz, heftiger Rotglühhitze in eisernen Retorten unterworfen, bis alle Kohlensäure entwichen ist. Die Schmelze besteht aus einer Verbindung von Natron oder Kali mit Eisenoxyd, welche sich beim Erwärmen mit Wasser in sich lösendes Alkali und rückständiges Eisenoxyd zerlegt; letzteres kann nach dem Auswaschen und Trocknen aufs neue verwendet werden. (Pol. Not. 38. 200.)

**Darstellung von künstlichem Indigo aus den o-Amidoderivaten des Acetophenons und des Phenylacetyls**. Zu einer konzentrierten Lösung von Acetylorthoamidacetophenon oder von Acetylorthoamidophenylacetylen in Schwefelkohlenstoff wird eine gleiche Gewichtsmenge trockenen Broms langsam und unter Vermeidung von Erwärmung hinzugefügt. Während der Operation scheidet sich eine krystallinische Bromverbindung ab, deren Menge beim Stehen zunimmt. Dieselbe wird vom Lösungsmittel getrennt und in die 10- bis 20fache Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure unter Abkühlung und beständigem Umrühren einge-tragen. Wenn die nach kurzer Zeit eintretende lebhaft Entwicklung von Bromwasserstoff nachgelassen hat, wird die Lösung mit kaltem Wasser verdünnt und das sich in farblosen Flocken abcheidende Umwandlungsprodukt von der sauren Flüssigkeit getrennt. Zur Überführung dieses Zwischenproduktes in Indigoblau wird dasselbe mit einem geringen und bleibenden Überschuß verdünnter Natronlauge bei ungefähr 50 bis 60° solange digeriert, bis eine klare, tiefgelbe Lösung entstanden ist, aus welcher sodann bei Berührung mit Luft sich reichlich Indigo abscheidet.

Die Bromierung der acetylierten Amidverbindungen ist auch ohne Anwendung von Schwefelkohlenstoff oder ähnlicher Lösungsmittel ausführbar, wenn man das fein gepulverte, trockne Acetyl-derivat solange in der Kälte einer Bromatmosphäre aussetzt, bis sich dasselbe unter Auf-

nahme einer ungefähr gleichen Gewichtsmenge Brom in ein tief rotgelbes Pulver umgewandelt hat. Ähnlich, aber unvollkommener als Schwefelsäure, wirkt Salzsäure auf die Bromverbindung ein. Die getrennte Einwirkung des Broms und der Schwefelsäure kann auch zweckmäßig zu einer Operation vereinigt werden, indem man die Amidoverbindungen oder deren Acetylderivate in Schwefelsäure löst, dann das Brom langsam zusetzt und im übrigen verfährt, wie vorstehend angegeben. Mit den durch Brom und Schwefelsäure, resp. Salzsäure gebildeten Zwischenprodukten bewirken ätzende Alkalien bereits in der Kälte, alkalische Erden und kohlen saure Alkalien in der Wärme Indigobildung. (Pol. Journ. 248. 341.)

**o-Nitrometamethylbenzaldehyd aus m-Methylbenzaldehyd**, von FARBERWERKE, vormals MEISTER, LUCIUS und BRÜNING. Beim Nitrieren des aus Metaxylol hergestellten Toluyaldehyds nimmt, wie bei der Metabrombenzoesäure, die Nitrogruppe die Orthostellung zur CHO-Gruppe ein. Der auf diese Weise gebildete Metamethylorthonitrobenzaldehyd kann in der von der Badischen Anilinfabrik angegebenen Weise leicht in Metamethylindigo übergeführt werden.

12 Tle. Toluyaldehyd werden in der sechsfachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure unter Abkühlung gelöst. In diese Lösung läßt man ein kaltes Gemisch von 10 Tln. Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) mit 20 Tln. konzentrierter Schwefelsäure bei 15° nicht übersteigender Temperatur langsam einfließen. Beim Eingießen der Reaktionsmasse in Eiswasser scheidet sich der gebildete Nitroaldehyd als Öl ab. Derselbe kann nach dem Waschen mit Wasser und verdünnter Sodaauslösung entweder sofort oder nach der Destillation im Wasserdampfstrom zur Darstellung von Methylindigo verwendet werden. Der erhaltene Nitroaldehyd ist ölförmig und von gelblicher Farbe, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Aceton. Mit Wasserdämpfen ist er flüchtig. Schüttelt man ihn mit einer konzentrierten Lösung von saurem schwefelsauren Natrium, so entsteht eine Doppelverbindung in glänzenden farblosen Blätchen.

Zur Herstellung von Methylindigo löst man 1 Tl. Metamethylorthonitrobenzaldehyd in der doppelten Menge Aceton und versetzt die Lösung mit 25 Tln. einer zweiprozentigen Natronlauge. Der Indigo, dessen Bildung in kurzer Zeit erfolgt, wird auf einem Filter gesammelt und zur Reinigung mit Wasser, später mit Alkohol, ausgewaschen.

An Stelle des Acetons können auch Aldehyd und Brenztraubensäure verwendet werden; überhaupt können alle die erwähnten Methoden der Badischen Anilinfabrik für die Umwandlung des Orthonitrobenzaldehyds in Indigo auch für diejenige des Metamethylorthonitrobenzaldehyds in Metamethylindigo Verwendung finden. Der Methylindigo ist wie der natürliche Indigo von dunkelblauer Farbe und zeigt nach dem Reiben Kupferglanz; zum Unterschiede vom Indigo zeigt er eine bemerkenswerte Löslichkeit in Alkohol. Salpetersäure löst ihn beim Erwärmen unter Zerstörung gelber Farbe. (Pol. Journ. 248. 341—43.)

**Verfahren zur Herstellung von Bleiglätte und Mennige**, von G. T. LEWIS. (D. P.). Der aus Bleiglanzen entwickelte Bleirauch wird mit Soda oder Ätznatron gemischt und dann geröstet. Durch Auswaschen des Röstproduktes werden Natriumsulfat und Sulfid, sowie die Arsen- und Antimonhaltigen Natriumverbindungen abgeschieden. Die Bleiverbindungen sind in Bleioxyd übergeführt. Der Bleirauch kann auch mit Soda- oder Ätznatronlösung gekocht werden, wobei sich Bleicarbonat und Bleihydroxyd bilden, während Arsen und Antimon sich auflösen. Der ausgewaschene Niederschlag wird geröstet.

Bei Gegenwart von Zinkverbindungen werden diese zunächst durch Kochen mit Schwefelsäure entfernt. Ist Bleisulfid vorhanden, so geht ein Kochen mit Chlorkalklösung voraus. Aus den Lösungen wird nach Abscheidung des Arsens und Antimons Natriumsulfat gewonnen. (Pol. Journ. 248. 220.)

**Konservierung des Fleisches durch Kälte**. Die Einfuhr von frischem Fleische aus den Ver. Staaten nach England hat während der letzten Jahre sehr an Ausdehnung gewonnen, und mehrere Dampfer versehen den Dienst zwischen Newyork und Liverpool regelmäßig. Diese Dampfer sind mit Kältemaschinen versehen, unter denen besonders die Systeme BADE und CRAVENS in Anwendung sind.

Bei dem Systeme BADE befindet sich das Fleisch in hermetisch geschlossenen Räumen, welche kontinuierlich von einem Strome kühler Luft durchflossen werden. Die Wände der Räume sind dreifach und bestehen aus Holz, welches auf beiden Seiten mit Teerpapier beklebt ist. Zwischen je zweien befindet sich ein Raum von 3—4 cm. Diese Wände sind absolut undurchdringlich für Luft. Daneben befindet sich ein Eisbehälter, welcher mit 50 Tonnen Eis gefüllt ist. Diese Masse reicht aus zur Abkühlung von 60 Tonnen Fleisch. In der Kammer befindet sich ein Ventilator, welcher durch eine kleine Dampfmaschine bewegt wird. Die Luft des Eisbehälters wird durch den Ventilator in die Kammer geführt, so daß die Temperatur +2 bis 3° beträgt.

Bei dem Systeme CRAVENS sind die inneren Wände des Fleischbehälters mit dicht nebeneinander liegenden Röhren ausgekleidet, in denen eine Kältemischung aus Kochsalz und Schnee

zirkuliert. Das Reservoir, in welchem sich diese befindet, wird mit 80 Scheffeln Salz und 40 Tonnen Eis gefüllt, welche Menge auf 13—14 Tage ausreicht. Die Röhren kühlen die Luft noch auf eine Entfernung von 6 m genügend ab. Ist der Raum größer, so muß noch ein Ersatzsystem von Röhren angelegt werden, event. mit einem zweiten Eisreservoir. Auch hier wird die Temperatur auf  $+2$  bis  $3^{\circ}$  erhalten.

Man wendet ferner den Kälteapparat von DELL COLMAN an, welcher mit komprimierter Luft arbeitet. Hierdurch wird zugleich eine Ventilation der Kajüten bewirkt. (Journ. Pharm. Chim. [5.] 8. 38—39.)

**Panklastit, ein neues Sprengmittel**, von E. TURPIN. (D. P.) Dieser Explosionsstoff besteht aus Schwefelkohlenstoff und Untersalpetersäure, welche durch Erhitzen von Bleinitrat bereitet wird. Das Gemisch kann durch Knallquecksilber oder Schießpulver zur Explosion gebracht werden; durch Stofs allein oder durch Erwärmen bis auf  $200^{\circ}$  C. kann es nicht zur Explosion gebracht werden. Die heftigste Wirkung wird bei gleichen Teilen von beiden Stoffen erzielt. Die Mischung brennt an der Luft mit glänzend weißem Licht ab und kann zu Beleuchtungszwecken dienen (Selenophanit). Zu dem Ende läßt man zweckmäßig beide Flüssigkeiten getrennt durch Kapillarröhren auf die als Brenner dienende Schale fließen, welche gehörig zu kühlen ist. Die Leuchtkraft der Mischung wird noch bedeutend erhöht, wenn in dem Schwefelkohlenstoff etwas Phosphor aufgelöst ist (Heliophanit). Das neue Sprengmittel wird zur Füllung hohler Wurfgeschosse und Torpedos empfohlen. Wenn man den Berichten über die in Cherburg damit angestellten Versuche glauben darf, so hat es fürchterliche, dem Dynamit überlegene Wirkungen gezeigt. Man hat bis jetzt auf die Anwendung flüssiger Sprengmittel wegen der damit verbundenen Transport- und Manipulationsschwierigkeiten verzichtet, und so scheint der offenbar gefährvolle flüssige Panklastit nicht dazu berufen zu sein, den Nitroglycerinsprengmitteln erfolgreiche Konkurrenz zu bieten. (D. Ind.-Ztg. 1883. 218.)

**Über stickstoffhaltige Körper und Cholesterin in der Kuhmilch**, von SCHMIDT-MÜHLHEIM. Der Vf. bestätigt zunächst ältere Angaben über den Gehalt der Milch, resp. der Molken an *Harnstoff*, und zwar fand er bei einer Bestimmung 0,0079 p. c. Harnstoff, bei anderen 0,0103 p. c. (in der Molke). Um zu sehen, ob außer dem Harnstoff noch andere stickstoffhaltige Substanzen in dem eiweiß- und peptonfreien Milchserum enthalten seien, entfernte Vf. aus frischer Milch die Eiweißkörper durch Essigsäure + Kochsalz, dann das Pepton durch Phosphorwolframsäure und bestimmte in dem Filtrat den Stickstoffgehalt durch Glühen mit Natronkalk. Es wurden 40—50 mg Stickstoff in 100 cem gefunden, also weit mehr, als dem Harnstoffgehalt entspricht. Als stickstoffhaltige Substanzen ergaben sich bei weiterer Untersuchung kleine Mengen von Lecithin und Hypoxanthin. — Größer, als in den Molken, ist der Gehalt an Lecithin in der Butter, nämlich 0,1736, resp. 0,153 p. c. (aus dem Phosphorgehalt berechnet).

Das bisher als Milchbestandteil nicht beobachtete *Cholesterin* fand Vf. schon in dem Trockenrückstand von 100—200 cem süßer Milch, nach der gewöhnlichen Methode der Verseifung des Ätherextraktes mit Kalilauge und Ausziehen der Seife mit Äther. Das Cholesterin krystallisierte in rhombischen Tafeln mit dem spitzen Winkel  $87^{\circ}$  und gab die Chloroformschwefelsäurereaktion. (PFLÜGER's Arch. 30. 379; Med. C.-Bl. 21. 430.)

**Fabrikmäßige Umwandlung von Ölsäure in Palmitinsäure**, von W. LANT CARPENTER. Bei der Stearinsäurefabrikation treten große Mengen von Ölsäure auf, welche weniger wertvoll ist: 1 Tonne liefert 1 Centner Glycerin, 9 Centner käufliche Stearinsäure und 10 Centner Ölsäure. Um letztere in feste Fettsäure zu verwandeln, dient eine von VARRENTRAPPE im Jahre 1841 angewendete Reaktion, welche in der Anwendung von überschüssigem Ätzkali besteht. Dadurch verwandelt sich die Ölsäure in Palmitinsäure, Essigsäure und Wasserstoff, indem sie nach der Gleichung:



zerfällt. Die Ausführung der Reaktion im großen geschieht in gußeisernen Cylindern. Das hierbei resultierende Kaliumpalmitat wird durch Schwefelsäure zersetzt, wobei eine hellbraune Palmitinsäure erhalten wird, die beim Erkalten in großen Tafeln krystallisiert. Die Ersetzung des Kalis durch Natron bei diesem Prozeß hat anfangs große Schwierigkeiten, weil das ölsäure Natron verhältnismäßig schwer schmelzbar und ein schlechter Wärmeleiter ist, so daß eine gleichmäßige Temperatur des geschmolzenen Salzes auch bei Anwendung eines Rührwerkes nicht zu erzielen war. Dieser Übelstand wird durch Zusatz einer gewissen Menge Paraffin beseitigt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 2. 98.)

**Bauxitanalysen**, von LEOP. MAYER und OTTO WAGNER. Die Bauxite Nr. 1 bis 8 stammen aus Feistritz in der Wochein, Bauxit Nr. 9 aus Pitten bei Wiener-Neustadt, ist jedoch,



obwohl er in seinem physikalischen Verhalten einem Bauxit ganz ähnlich sieht, nichts anderes als ein Thoneisenstein.

| Probe | Hygroskop.<br>Feuchtigkeit<br>p. c. | Wasser<br>(gebunden)<br>p. c. | Thonerde<br>p. c. | Eisenoxyd<br>p. c. | Kieselsäure<br>p. c. | Manganoxyd<br>p. c. | Kalk<br>p. c. | Magnesia<br>p. c. | Phosphorsäure<br>p. c. |
|-------|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------|--------------------|----------------------|---------------------|---------------|-------------------|------------------------|
| 1     | 2,33                                | 13,86                         | 29,80             | 3,67               | 44,76                | —                   | 2,75          | 0,84              | 1,47                   |
| 2     | 1,03                                | 27,85                         | 43,22             | 14,39              | 10,43                | —                   | 1,61          | —                 | 1,13                   |
| 3     | 0,84                                | 27,61                         | 38,38             | 18,29              | 12,32                | —                   | 1,66          | —                 | 0,79                   |
| 4     | 0,79                                | 26,80                         | 40,60             | 22,70              | 6,66                 | —                   | 2,10          | —                 | 0,35                   |
| 5     | 1,30                                | 27,70                         | 50,38             | 11,68              | 8,34                 | Spur                | Spur          | Spur              | 0,61                   |
| 6     | 1,34                                | 23,12                         | 33,86             | 25,69              | 12,41                | 2,42                | Spur          | —                 | 0,53                   |
| 7     | 1,31                                | 23,81                         | 46,18             | 22,05              | 4,82                 | —                   | 0,89          | —                 | 0,66                   |
| 8     | 0,95                                | 20,83                         | 62,10             | 6,11               | 5,06                 | 2,01                | 3,20          | Spur              | Spur                   |
| 9     | 1,17                                | 4,75                          | 21,80             | 3,75               | 60,10                | —                   | 6,06          | 2,49              | Spur                   |

Bauxit Nr. 1 hatte eine vollkommen weiße Farbe, Nr. 2 bis 5 hatten eine weingelbe, Nr. 6 bis 9 eine rote Farbe. Gerade jene Bauxite, welche dem äußeren Ansehen nach als besonders gut erschienen, zeigten einen verhältnismäßig niedrigen Thonerdegehalt. (Pol. Journ. 248. 213.)

**Zusammensetzung aller zur Digitalingruppe gehörender Körper.** Nach dem Beispiele der Botaniker pflegt man in neuerer Zeit in der Pharmakologie alle gleichartige physiologische Wirkungen hervorbringenden Substanzen in Gruppen zusammenzufassen und dieselben nach dem wichtigsten Gliede derselben zu benennen. Zur pharmakologischen Gruppe des Digitalins rechnet man infolge dessen alle diejenigen Körper, welche ebenso wie das Digitalin auf das Herz wirken.

Die Wirkung des Digitalins auf das Herz besteht bekanntlich darin, daß es die Herzschläge außerordentlich verstärkt und am Frosche einen systolischen Herzstillstand hervorruft. Therapeutisch werden die zur Digitalingruppe gehörenden Substanzen dort angewendet, wo Leiden vorliegen, welche in einer zu schwachen Herzkraft ihren Grund haben, wie Wassersuchten etc. In bezug auf ihre chemische Beschaffenheit haben die Stoffe dieser Gruppe nur das gemeinsam, daß sie alle stickstofffrei und keine Säuren sind.

I. Krystallisierbare Glykoside. — 1. *Digitalin*,  $(C_6H_8O_2)_n$ , in Wasser und Äther sehr wenig, in Alkohol leicht löslich; schwer krystallisierbar. In den Blättern und Früchten von *Digitalis purpurea* L.

2. *Antiarin*,  $C_4H_{20}O_5$ , in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leicht, in Äther wenig löslich. Im Upas Antiar, dem Milchsafte von *Antiaris toxicaria* LÉSCH.

3. *Helleborin*,  $C_{26}H_{54}O_{15}$ , in Wasser in allen Verhältnissen löslich, undeutlich krystallinisch. In den Wurzeln und Wurzelblättern von *Helleborus niger*, *viridis* und *foetidus*.

4. *Evonymin* (noch nicht publiziert), in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliches Glykosid. Krystallisiert in farblosen, blumenkohlartigen Massen, die aus strahlig gruppierten Nadeln bestehen, und findet sich in geringer Menge in dem von *Evonymus atropurpureus* stammenden Resinoid gleichen Namens, welches in Nordamerika gegen Wassersuchten gebraucht wird.

5. *Thevetin*,  $C_6H_{48}O_2$ , löslich in 124 Tln. Wasser von 14°, leicht in Weingeist, nicht in Äther. In den Samen von *Thevetia nereifolia* JUSS. und vielleicht auch in den von *Cerbera Odalham* HAM. Fam. Apocynaceae.

II. Nicht glykosidische, zum Teil krystallisierbare Substanzen. — 6. *Digitoxin*,  $C_{21}H_{42}O_7$ , in Wasser ganz unlöslich, leicht in Alkohol und Chloroform. In den Blättern von *Digitalis purpurea*.

7. *Strophantin*, in Wasser und Alkohol löslich, wenig in Äther und Chloroform. In dem Kombi, Mangania, Inée oder Onaye genannten westafrikanischen Pfeilgifte von *Strophantus nispidus* DC. Fam. Apocynaceae.

8. *Apocynin*, in Äther und Alkohol sehr leicht, in Wasser fast gar nicht löslich. Nicht krystallisierbar. In der Wurzel von *Apocynum cannabinum* L. Fam. Apocynaceae.

III. Nicht krystallisierende, in Wasser sehr schwer lösliche Glykoside. — 9. *Scillain*, in Äther wenig, in Alkohol leicht löslich. In der Zwiebel von *Urginea Scilla* STUNH. Fam. Asphodealeae.

10. *Adonidin*, sehr wenig löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol. In dem Kraute von *Adonis vernalis* L. Fam. Ranunculaceae.

11. *Oleandrin*, in Wasser schwer, in Alkohol, Chloroform und Äther ziemlich leicht löslich. In den Blättern von *Nerium Oleander* L. Fam. Apocynaceae.

IV. Amorphe, in Wasser sehr leicht lösliche, dem Saponin ähnliche Glykoside. — 12. *Digitalein* (*Nerinin*), in den Früchten und wahrscheinlich auch in anderen Teilen von *Digitalis purpurea* L. und in den Blättern von *Nerium Oleander* L.

13. *Apocynin*, in der Wurzel von *Apocynum cannabinum* L. Fam. Apocynaceae.

14. *Convallamarin*, dem Digitalein sehr ähnlich. In der *Convallaria majalis* L.

V. Pflanzenbestandteile verschiedener Art, zum Teil noch nicht genauer untersucht. — 15. *Janghinia venenifera* Poiret, ein Baum der Insel Madagaskar, dessen Fruchtkerne dort zu Gottesurteilen benutzt werden. Ob das von HENRY und OLIVIER aus der Frucht dargestellte krystallisierbare und in Wasser unlösliche Janghinin das Herzgift ist, muß noch untersucht werden.

16. In der Rinde von *Nerium odorum* W. fand GREENISH zwei Glykoside, das *Neriodorin* und *Neriodorcin*, von denen das erstere dem Oleandrin, das letztere dem Digitalein (*Nerinin*) ähnlich ist; wahrscheinlich sind sie sogar mit diesen identisch.

17. *Das Upas von Singapore* soll neben Strychnin eine dem Antiarin ähnlich wirkende, chemisch indifferente Substanz enthalten.

VI. Substanzen, welche neben anderen Wirkungen auch die Digitalinwirkung hervorrufen. — 18. *Erythrophlein*. Die Sassyrinde, auch Casca-, Cassa- oder Meconnerinde genannt, von *Erythrophleum guineense* aus Westafrika, enthält das auf das Herz digitalinartig und auf das verlängerte Mark pikrotoxinartig wirkende Alkaloid Erythrophlein, das in Äther, und dessen Salze in Wasser leicht löslich sind.

19. *Phrynin*, ein von JORNARA aus dem Drüsensekrete und der getrockneten Haut der Kröten (*Bufo viridis* und *cinereus*) dargestelltes Extrakt, welches auf das Herz wie Digitalin wirkt und bei subkutaner Applikation Abscesse hervorbringt.

Zahlreiche andere Stoffe werden sich voraussichtlich den vorstehend aufgeführten anreihen. Doch darf nicht jede Substanz, die als Diureticum empfohlen wird, was in neuerer Zeit häufig und mit Vorliebe geschieht, ohne weiteres zur Digitalingruppe gerechnet werden. Die *Maisgrüfel* (der Grüfel der Blüten von *Zea Mais*) und ein in den Schaben (*Blatta orientalis*) enthaltener, angeblich diuretisch wirkender und *Antihydropsin* genannter Bestandteil haben nach vorläufigen Untersuchungen mit der Digitalinwirkung nichts zu thun. Es ist stets festzuhalten, daß nur der Nachweis der oben erwähnten Herzwirkung die Berechtigung giebt, eine Substanz der Digitalingruppe einzureihen. (Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. 16. 149; Pharm. Centralh. 24. 257—59.)

**Inhalt:** Baginsky, A., Fermente 549. — Barker, R., Goldscheidung durch Elektrizität 555. — Borodin, J., Nebenprodukte des Chlorophylls 549. — Carpenter, W. L., Umwandl. von Ölsäure in Palmitinsäure 558. — Debus, Existenz der Pentathionsäure 546. — Deimer, W., Fermentativer Prozess 549. — Dick, A., Deltametall 556. — Drechsel, E., Versuche in zugeschmolzenen Röhren 545. — Farberwerke, vormals MEISNER, LUCIUS und BRÜNING, o-Nitromethylbenzaldehyd 557. — Fleischkonservierung 557. — Fleury, G., Freiwil. Zerset. der Oxalsäure 547. — Glacosa, P., Froschel 553. — Grüneberg, G., und J. Vorster, Fabrik. kohlena. und kaustischer Alkalen 556. — Hilt, Natur der Schlagwetter 555. — Hüfner, G., und R. Külz, Sauerstoffgehalt des Methämoglobins 552. — Hüfner, G., und J. Otto, Krystallin. Methämoglobin 558. — Indigo, Darstellung 556. — Jaffe, M., Mannit im Hundeharn 554. — Kolbe, H., Antisept. Eigensch. der Kohlensäure 547. — Külz, R., Best. des Molekulargewichtes des Schweinehämoglobins 553. — Lewis, G. T., Darst. von Bleiglätte und Mennige 557. — Liesegang, Bereit. von Bromjodsilbergelatine 555. — Lippmann, E. O. v., Neue Säure im Rübensaft 550. — Marciano, V., Brotgärung 548. — Marshall, J., Best. des Molekulargew. des Hundehämoglobins 559. — Mayer, L., und O. Wagner, Bauxitanalysen 558. — Moussette, Brotgärung 549. — Muck, F., Selbstentzündung von Steinkohle 554. — Müntz, A., und E. Aubin, Best. der Kohlensäure in der Luft 545. — Otto, J., Oxyhämoglobin des Schweines 552. — Ramsay, Neuer Gasbrenner für Verbrennungsröhren 545. — Remsen, I., und E. H. Keiser, Weißer Phosphor 546. — Rooseboom, H. B., Dissoziationsspannung des festen Schwefelsäurehydrates 546. — Salkowski, E., Verh. des Kohlenoxydblutes zu Schwefelwasserstoff 552; Oxydat. im Blute 552; Löslichkeitsverhältnisse des phosphors. Kalkes im Harn 554. — Schmidt-Mühlheim, Stickstoffhalt. Körper und Cholesterin in der Kubmilch 558. — Schulze, E., und J. Barbieri, Stickstoffhalt. Bestandteile der Keimlinge von *Lupinus luteus* 552. — Scolik, Bereitung von Bromjodsilbergelatine 556. — Shaw, S., Darstell. der Pentathionate und Existenz der Pentathionsäure 546. — Smith, W., Existenz der Pentathionsäure 546. — Springer, A., Reduktion von Nitraten durch Fermente 548. — Stütz, E., Saponin 547. — Turpin, E., Panklastit, ein neues Sprengmittel 558. — Weiske, H., Zusammensetz. der Fischschuppen und -knochen 553; Knochenanalyse 554. — Zusammensetzung aller zur Digitalingruppe gehörender Körper 559.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Erscheint wöchentlich, der  
Jahrgang mit 6–8 Tafeln,  
Sach- und Namen-Register,  
nebst system. Übersicht.

# Central-Blatt

Der Preis des Jahrgangs  
ist 80 Mark. Durch alle  
Buchhandlungen und Post-  
anstalten zu beziehen.

## REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

## Wochenbericht.

### 5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

**C. Schotten**, Über das Verhalten des Tyrosins und der aromatischen Oxyssäuren im Organismus. Auf Veranlassung von BAUMANN hat Vf. das Verhalten der Hydroparacumarsäure und ihrer beiden Homologen, der Paraoxyphenylelessigsäure und der Paraoxybenzoessäure im menschlichen Organismus eingehend studiert und namentlich auch festgestellt, in welchen Mengen die genannten Säuren den Organismus unverändert, resp. oxydiert oder gepaart wieder verlassen. Er hat dabei gefunden, daß dieselben im Organismus so wenig verändert werden, daß sie unmöglich als Durchgangsprodukte der normalen Zersetzung des Tyrosins angesehen werden können, daß also die geringen Mengen der Säuren, welche sich im normalen Harn und nach Tyrosingenuß vorfinden, ihre Entstehung aus dem Tyrosin einem Fäulnisprozesse verdanken müssen. Es erhellt weiter aus den Versuchen, daß gerade die Amidgruppe, welche allein das Tyrosin von der Hydroparacumarsäure unterscheidet, bestimmend für das Schicksal des Tyrosins im Organismus ist. Und wenn sich die Beziehungen, welche sich aus dem Verhalten des Tyrosins und der aromatischen Säuren ableiten lassen, auch in dem Verhalten der analogen Körper der aliphatischen Reihe auffinden lassen — wofür Vf. bereits Anhaltspunkte gewonnen hat, und was er noch des näheren verfolgen wird — so wird man behaupten dürfen, daß gerade in der Amidosäure der, oder wenigstens ein Angriffspunkt für die Umsetzung des Eiweiß im Organismus liegt. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 23–34.)

**E. Salkowski und H. Salkowski**, Über das Verhalten der aus dem Eiweiß durch Fäulnis entstehenden aromatischen Säuren im Tierkörper: Phenylelessigsäure, Phenylpropionsäure, Oxyphenylelessigsäure, Oxyphenylpropionsäure. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 161 bis 177.)

**Georg Hoppe-Seyler**, Über das physiologische Verhalten der o-Nitrophenylpropionsäure. Wenn man einem Kaninchen das Natriumsalz dieser Säure mit einer Schlundsonde eingeibt, so treten bald beträchtliche Mengen indigobildender Substanz im Harn auf. Es läßt sich daraus das indoxylschwefelsaure Kalium nach der Methode von BAUMANN und BRIEGER gewinnen; doch war die Ausbeute gering; das Indoxyl ist auch nicht vollständig an Schwefelsäure gebunden, vielleicht teilweise mit Glykuronsäure gepaart. Anders verhalten sich Hunde der Phenylpropionsäure gegenüber. Sie vertragen weit geringere Dosen; es tritt bei ihnen stets Eiweiß im Harn auf, was beim Kaninchen nicht beobachtet wurde. Ferner enthält der Hundeharn nach einiger Zeit Zucker, während beim Kaninchenharn nie Rechtsdrehung, sondern in einigen Fällen sogar Linksdrehung sich zeigte. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 178–82.)

**E. Salkowski**, Weitere Beiträge zur Kenntnis der Harnstoffbildung. Das Verhalten der Amidobenzoessäure im Tierkörper. Die Resultate der Versuche des Vf's. sind folgende: Die Amidobenzoessäure geht im Organismus des Menschen, Hundes und Kaninchens zum teil in Uramidobenzoessäure über. Der in Uramidosäure übergehende Anteil der Amidobenzoessäure ist wechselnd, er beträgt im günstigsten Falle etwa 20 p. c., in der Regel weniger. Der Rest wird teils unverändert, teils als Amidhippursäure ausgeschieden, ander-

weitige Umsetzungen sind nicht nachweisbar. Die Amidobenzoessäure bildet keine schwefelhaltigen Verbindungen im Organismus, verändert auch die Menge der Ätherschwefelsäuren nicht. Die Uramidohippursäure entsteht nicht in den Nieren. Die Bildung des Harnstoffes wird von der Bildung von Uramidosäure im Körper nicht berührt, sie verläuft vielmehr ungestört nebenher, die Uramidobenzoessäure bildet sich nicht auf Kosten des Harnstoffes. Die Amidobenzoessäure verursacht ähnlich der Benzoessäure eine wiewohl geringere Steigerung des Eiweißzerfalles. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 93—113.)

**Immanuel Munk** *Synthese von neutralem Fett aus Fettsäuren im Tierkörper.* In einer früheren Untersuchung hatte der Vf. gezeigt, daß den Fettsäuren bei der Ernährung die gleiche Bedeutung als Sparmittel für den Eiweißverbrauch zukomme, wie der ihnen äquivalenten Fettmenge, indem ein Hund, der sich mit einem Futter aus Fleisch und Fett in N- und Körpergleichgewicht befand, im Gleichgewicht verharrte, auch wenn Wochen hindurch statt des Fettes nur die in letzterem enthaltenen Fettsäuren gegeben wurden. Weiter hatte er gezeigt, daß die Fettsäuren dabei nur zu einem geringen Teile (etwa 10 p. c.) in Fettseifen verwandelt werden, die gesamte übrige Menge aber vom Darminhalte emulgiert getragen wird, ganz so wie beim Fett. Die Analyse des nach ausschließlicher Verfütterung von Fettsäuren gewonnenen Speisesaftes hatte aber ergeben, daß von den Fettkörpern nur ein geringer Anteil aus freien Fettsäuren besteht, während die Hauptmasse derselben Neutralfett ist. Daraus hatte er geschlossen, daß die Fettsäuren überwiegend als Emulsion resorbiert werden, und daß sie auf dem Wege von der Darmhöhle in die Speisesaftgefäße einer Umwandlung zu Fett, einer Synthese unterliegen.

Bei dem besonderen Interesse, das jeder neue Fund von synthetischen Prozessen im Tierkörper in Anspruch nimmt, war es von Wichtigkeit, die angenommene Umbildung von Fettsäuren zu Neutralfett durch einen direkten Beweis gegen jeden Einwurf zu sichern. Und dieser Beweis ist dem Vf. vollständig durch den nachstehenden Versuch geglückt, der sich auf eine Erfahrung von LEBEDEFÉ stützte, nach welcher bei Hunden, die längere Zeit mit heterogenen Fetten, Leinöl oder Hammelfett gefüttert worden, ein Ansatz dieser heterogenen Fette stattfindet.

Einen mittelgroßen Hund von 15,81 kg Körpergewicht, der durch 19 tägigen Hunger unter Verlust von 32 p. c. seines Anfangsgewichtes fettarm geworden war, fütterte Vf. 14 Tage lang mit wenig magerem Fleische und möglichst viel Fettsäuren aus Hammeltalg. Im ganzen nahm das Versuchstier 2850 g Fettsäuren aus Hammeltalg und 3200 g Fleisch auf, und dabei stieg sein Körpergewicht wieder um 17 p. c. an. Als dann der Hund getötet wurde, zeigte er ein außerordentlich entwickeltes Fettpolster und reichliche Fettablagerung in den Eingeweiden. Aus den mit dem Messer abtrennbaren Fettablagerungen konnten durch Auslassen fast 1100 g Fett gewonnen werden, das schon durch sein Aussehen für Hammelfett gehalten werden mußte. Die chemische Untersuchung ergab, daß mindestens 96 p. c. von dem Fette sich in Form von neutralem Hammelfette vorfanden.

Es ist mithin mit wünschenswerter Schärfe die Synthese von Fettsäuren zu Neutralfett und die Ablagerung des so gebildeten Fettes im Körper nachgewiesen. Von besonderem Interesse erscheint auch, daß diese Synthese in so erheblichem Umfange vor sich gehen kann, daß innerhalb 14 Tagen 1100 g Fett im Körper abgelagert werden, wobei noch die in die Organe infiltrierte Fettmenge außer betracht gelassen wurde.

Der Nachweis, daß ein Hund nach Fütterung mit Fettsäuren des Hammeltalg nur Hammelfett und nicht Hundefett ansetzt, widerlegt den Einwand, daß durch Aufnahme der Fettsäuren das aus dem Eiweiß abgespaltene Fett nur vor der weiteren Zersetzung geschützt werde und sich deshalb reichlicher absetze. Offenbar hätte nämlich bei dieser Deutung das abgelagerte Fett Hundefett sein müssen, während der Versuch gezeigt, daß Hammelfett abgelagert worden ist. (Verh. d. physiol. Ges. zu Berlin 1882/83. 31; Ntf. 16. 239.)

**C. Husson**, *Über die Gewürze, insbesondere das Salz und den Essig, mit Rücksicht auf die Ernährung.* Die Gewürze dienen nicht nur dazu, die Nahrungsmittel schmackhafter zu machen, den Appetit anzuregen, den Gaumen zu reizen, den Genuß zu steigern, sondern sie üben auch einen Einfluß auf die Verdauungsvorgänge aus. Werden sie den Speisen nur in Rücksicht auf den Geschmack zugesetzt, so geschieht dies nicht selten auf Kosten des Organismus; was namentlich den Gebrauch von Salz und Säuren betrifft, so können beide leicht nachteilig werden, wie durch die folgende Untersuchung gezeigt werden soll.

Die Versuche wurden mit Filetschnitten ausgeführt, die sorgfältig von Fett und Bindegewebe befreit und dann entweder in Wein, Essig oder Öl unter Zusatz von verschiedenen Gewürzen mariniert oder nur einfach mit Salz oder Kohle eingemacht waren. Nach viertägiger Maceration wurden von jeder Probe 4 g in einen Ballon gebracht und mit 1 g Pepsin und 40 g Wasser, dem  $\frac{1}{100}$  Tl. Salzsäure zugesetzt war, vermischt. Zwei

andere Versuche wurden zur Vergleichung angestellt: bei dem ersten vermischte man 4 g Fleisch ohne alle Zubereitung mit 1 g Pepsin und 40 g desselben angesäuerten Wassers; beim zweiten wurden dieselben Bedingungen eingehalten, nur mit dem Unterschiede, daß das Wasser mit  $\frac{1}{40}$  Salzsäure angesäuert war. Alle Ballons blieben bei einer Temperatur von 40° stehen. Folgendes sind die Resultate:

Das Fleisch in Wein wurde sehr rasch verdaut und fast ebenso rasch das in Essig. Das Fleisch in Öl und das in Kohle folgten dann in dritter Linie. Zu ihrer Verdauung war ungefähr eine ebenso lange Zeit nötig, wie zu dem Fleische ohne Zusatz (beim Vergleichsversuche Nr. 1). Das gesalzene Fleisch und das zum Vergleichsversuche Nr. 2 verwendete wurde sehr schwer verdaut.

Mit *Papaïn* wurden ähnliche, aber noch glattere Resultate erhalten.

Diese Versuche zeigen zunächst, wie unsicher die Wirkungen des käuflichen Pepsins an und für sich sind; sie veranlassen den Vf. überdies zu folgenden Bemerkungen über die Wirkung des Salzes und der Essigsäure.

1. Wenn man zu 4 g gehacktem Fleische 40 g Wasser, 1 g flüssiges Pepsin oder *Papaïn*, 4 Tropfen Salzsäure und folgende Mengen Salz setzt: 0,05 g, 0,10 g, 0,25 g, 0,50 g, 1,0 g, 2,5 g und 5 g, so beobachtet man, daß geringe Mengen Salz die Wirkung des Pepsinmehles ein wenig erhöhen; von 0,5 g an aber tritt eine Verzögerung ein, welche proportional mit der Menge des Chlorides zunimmt.

2. Ersetzt man das Salz durch krystallisierte Essigsäure in folgenden Dosen: 4 g, 2 g, 1 g, 0,5 g, 0,25 g, 0,1 g, so löst sich das Fleisch um so schneller, je größer die Menge der Essigsäure ist. Mit *Papaïn* und 4 g Essigsäure erfolgt die Umwandlung fast augenblicklich. Wenn indes die Menge der Essigsäure zu groß ist, so bildet sich außer Peptonen auch eine gewisse Menge Gelatine, fälschbar durch Magnesiumsulfat, und zwar steht deren Menge im direkten Verhältnisse zu der der Säure. Wendet man 1 g Essigsäuremonohydrat und 4 g Fleisch an und filtriert nach der Verdauung und Sättigung der Flüssigkeit, so erhält man mit Magnesiumsulfat noch einen Niederschlag, indes einen sehr unbedeutenden, wonach 10—15 p. m. Essigsäure oder 10—15 p. c. Essig das passendste Verhältniß für eine gute Verdauung des Fleisches ist.

Aus den vorliegenden Versuchen lassen sich einige praktische Schlussfolgerungen ziehen.

Einige Gewürze scheinen nur den Nutzen zu haben, daß sie den Appetit anregen und die Absonderung der verschiedenen Verdauungsfüssigkeiten beschleunigen. Zu diesen gehört das Kochsalz in geringen Dosen, abgesehen davon, daß es die Salzsäure im Magensaft liefert, welche zur Verdauung nötig ist. Die beim Kochen anzuwendende Menge darf nicht 5 oder 10 g für 0,5 kg Fleisch überschreiten; setzt man mehr hinzu, so tritt folgende Wirkung ein: es modifiziert die Struktur eines Teiles der Muskelfasern des Fleisches und macht diese schwer verdaulich; außerdem verlangsamt es die Pepsinwirkung. Dementsprechend sind, wie bekannt, gesalzene und geräucherte Fleischwaren schwerer verdaulich als frisches Fleisch. Größere Überschüsse von Salz wirken überdies als Reizmittel.

Die nicht giftigen organischen Säuren erleichtern die Verdauung. Hierin besteht die günstige Wirkung des Essigs in nicht zu großer Menge. Die Mineralsäuren, namentlich die Salzsäure, wirken in Mengen von 1—4 p. m. günstig und sind für die Verdauung nötig, in größeren Mengen aber können sie dieselbe völlig unterbrechen. (C. r. 96. 160; bis 1606. [28.\*] Mai.)

**N. A. Bubnow**, *Über den Einfluß des Eisenoxydhydrates und der Eisenoxydsalze auf künstliche Magenverdauung und Fäulnis mit Pankreas*. Der Vf. stellte seine Versuche über die künstliche Magenverdauung mit Magensaft an, der aus einem Schweinemagen bereitet war. Er ließ denselben auf Fibrin einwirken, teils ohne weiteren Zusatz, teils mit Zusatz von Eisenchlorür und Eisenvitriol. Es stellte sich im allgemeinen heraus, daß alle drei Substanzen die Verdauung des Fibrins hemmen, jedoch in sehr verschiedenem Grade: während bei geringem Zusatze von Eisenoxydhydrat diese Hemmung kaum bemerkbar ist, wird sie bei Anwendung der beiden Salze bedeutend und ist am intensivsten bei einem Zusatze von 5 p. c. Eisenvitriol. Die Verdauungsstörung zeigt sich hauptsächlich in der größeren Zeitdauer, die zur Lösung des Fibrins erforderlich ist, zugleich aber auch in dem Umstande, daß ein Teil des Fibrins überhaupt ungelöst bleibt.

Aus den Versuchen über die Fäulnis des Fibrins mit Pankreas ergab sich, daß das Eisenoxydhydrat, in welcher Menge es auch zugesetzt werden mag, durchaus keinen Einfluß auf die Fäulnis ausübt. Alle Fäulnisprodukte, welche der Vf. in den Kreis seiner Untersuchung gezogen (Pepton, Leucin, Tyrosin, Indol, Phenol, Hydroparacumarsäure) entwickeln sich mit völliger Freiheit bei Zusatz von Eisenoxydhydrat, und um nichts weniger, als bei der Fäulnis des Fibrins unter den gleichen Bedingungen ohne Zusatz von Eisenoxydhydrat. Dem entsprechend bot auch die Entwicklung niederer Organismen

nicht die geringste Abweichung bei Zusatz von Eisenoxydhydrat; sie fanden sich stets in derselben Menge vor wie bei der Fäulnis des Fibrins ohne Eisenoxydhydrat.

Anders stellt sich die Sache bei Anwendung von fünfprozentigem Zusatz von Eisenvitriol und Eisenchlorür. Hier sehen wir fast ausschließlich nur Produkte der reinen fermentativen Wirkung des Pankreatins, während in allen Kontrollportionen alle Produkte einer deutlich ausgesprochenen Fäulnis sich vorfinden. Dem entsprechend zeigte sich auch ein scharfer Unterschied in bezug auf die Entwicklung niederer Organismen in diesen Flüssigkeiten im Vergleiche zur Kontrollportion. Der fünfprozentige Zusatz von Eisenvitriol hemmte ihre Entwicklung in hohem Grade, ohne sie ganz aufzuheben; während der fünfprozentige Zusatz von Eisenchlorür ihre Entwicklung fast ganz unterbrach. Es bedurfte vieler Mühe, um in letzterem Falle auch nur einzelne Exemplare dieser Organismen nachzuweisen. Der einprozentige Zusatz von Eisenoxydsalzen übte nur eine einigermaßen hemmende Wirkung sowohl auf die Entwicklung der Fäulnisprodukte als auch auf das Leben der niederen Organismen. Kurz, es war die eine oder die andere Wirkung der untersuchten Eisenverbindungen auf das Leben der niederen Organismen hier die einzige Ursache aller beobachteten Erscheinungen. Wenn eine gewisse Eisenverbindung in gewissen Portionen ihr Leben paralyisierte, so ergaben sich keine Fäulnisprodukte. Wenn aber eine gewisse Eisenverbindung in gewissen Proportionen ihr Leben nicht unmöglich machte, so entwickelten sich alle Fäulnisprodukte ungestört.

Am Schlusse seiner Arbeit teilt Vf. Versuche über das Verhalten der Eisenoxysalze im Darmkanale mit, welche die bereits von WÖHLER im Jahre 1824 und neuerlich von RABUTEAU (1872) und CERVELLO (1880) experimentell nachgewiesene Thatsache, daß im Darmkanale eine Reduktion der Eisensalze stattfindet, bestätigt. Die Reduktion findet bereits im Magen in untergeordneter Weise statt, nimmt aber zu, je weiter man sich vom Magen entfernt. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 315—53.)

**B. Scheube**, *Bemerkungen über die Nahrung der Japaner*. Ein Beitrag zur vergleichenden Physiologie der Nahrungsmittel. Vf. hat bei neun Japanern, gesunden Individuen, die täglich aufgenommene Nahrung für eine Reihe von Tagen ihrer Menge nach bestimmt. Die Gesamteinfuhr betrug 2,32—4,22 kg pro Tag, wovon 553 und 1530 g Thee und Wasser waren. Die Menge von Eiweiß, Fett und Kohlehydraten betrug darin bei drei Personen in Grammen annähernd:

|                 |     | Alter | Körpergewicht | Eiweiß | Fett | Kohlehydrate |
|-----------------|-----|-------|---------------|--------|------|--------------|
|                 |     | Jahr  | kg            |        |      |              |
| Versuchsprozefs | IX  | 36½   | 48,5          | 74     | 6    | 479          |
| „               | III | 20    | 49            | 85     | 13   | 334          |
| „               | VII | 24½   | 54            | 110    | 18   | 542          |

Die Richtigkeit der Berechnung läßt sich für das Eiweiß unter Voraussetzung von N-Gleichgewicht durch die Bestimmung der täglichen Harnstoffmenge kontrollieren. Dasselbe betrug im Mittel von fünf Tagen bei IX 25,1 g = 76 Eiweiß, bei III 26,5 g Harnstoff = 80 Eiweiß, bei VII 33 g Harnstoff = 99 Eiweiß. Besonders abweichend ist in der Nahrung der Japaner also der geringe Fettgehalt, welcher durch ein Plus an Kohlehydraten gedeckt wird, während der Eiweißgehalt der Nahrung in an betracht des niedrigen Körpergewichtes genügend erscheint. Rechnet man 175 g Kohlehydrate = 100 g Fett, so stellt sich das Verhältnis zwischen Eiweiß und Kohlehydraten bei IX (Krankenwärter) = 1:6,6, bei III 1:4,2, bei VII 1:5,2, während dasselbe beim Europäer zu 1:5,1 angenommen werden kann. Vf. sieht einen Vorteil der Kohlehydrate vor den Fetten für heiße Klimate darin, daß sie weniger Wärme produzieren. Die geringere Menge Sauerstoff, welche die Kohlehydrate gegenüber den Fetten zur Oxydation brauchen, begünstigt nach Vf. starke Muskelanstrengungen, wie Schnelllaufen, indem an die Atemorgane geringere Anforderungen gestellt werden.

Im Anschlusse daran teilt Vf. einige Beobachtungen über die Harnausscheidung der Japaner mit. Die Harnmenge ergibt sich im Mittel zahlreicher Beobachtungen an 15 Personen zu 1410 ccm. Das Mittel der Ausscheidung bei den einzelnen Personen betrug zwischen 1100 und 2440 ccm, das beobachtete Minimum 610, Maximum 2810. Das spez. Gewicht betrug im Mittel 1017, der Harnstoff 28 g, die Harnsäure 0,43—0,50 g, die Schwefelsäure 1,5—2,1 g, die Phosphorsäure 1,1—1,9 g, das Kochsalz 11,2—20,7 g, die Kalk- und ebenso die Magnesiaausscheidung etwa 0,23 g. (Mitt. d. Deutsch. Ges. für Natur- u. Völkerkunde Ostasiens 1882. 27; Med. C.-Bl. 21. 343—44.)

**J. A. Fort**, *Physiologische Wirkung des Kaffees*. Die physiologische Wirkung des

Kaffees wird verschieden interpretiert. Einige halten ihn für ein Aufwand-, andere dagegen für ein Sparmittel. Die Sparmittel verlangsamten die Assimilation und Desassimilation; sie nutzen die Verbrennungswärme aus und verwandeln sie in Kraft. Eines der bemerkenswertesten Mittel dieser Art sind die Kokablätter, nach deren Genuß man einen ganzen Tag ohne Nahrung und Getränk bleiben kann. Die Aufwandmittel erhöhen im Gegenteil die Assimilation und Desassimilation, und vermehren die Verbrennung.

Zur Entscheidung dieser entgegenstehenden Meinungen hat Vf. Versuche an sich selbst ausgeführt, indem er sich zuerst 14 Tage lang des Kaffees gänzlich enthielt und dann einige Zeit lang sehr hohe Dosen, zuletzt 25 Tage lang täglich zwei Tassen Kaffee zu sich nahm.

Hiernach wirkt der Kaffee wesentlich als ein Anregungsmittel für das Cerebrospinalsystem. In starken Dosen erzeugt er durch Anregung des Gehirns Schlaflosigkeit und durch Anregung des Rückenmarkes Muskelkrämpfe, Schmerzen im Magen, Störung in den Eingeweiden und im Herzen. Die Wirkung auf das Rückenmark besteht demnach in einer Erhöhung der Reflexthätigkeit. Diese kann so groß werden, daß sie auch die Wurzeln des Sympathicus, welche in dem Rückenmarke entspringen, erreicht. Bekanntlich erregt eine Reizung des großen Sympathicus die vasomotorischen Nerven, aber wenn diese Reizung zu stark wird, so tritt an Stelle der Anregung eine Paralyse dieser Nerven ein. Hieraus erklärt sich vielleicht die Störung der Sekretion der Verdauungsorgane und der Herabsetzung der Genitalfunktion durch starken Kaffeegenuß.

In mäßigen Dosen wirkt der Kaffee in weit milderer Weise anregend auf das Nervensystem. Die Wirkung auf das Gehirn steigert die Aktivität desselben und vermindert die Neigung zum Schläfe. In gleicher Weise werden auch die verschiedenen Funktionen des Rückenmarkes durch eine gelinde Anregung desselben erhöht. Der Kaffee ist offenbar kein Sparmittel. Wenn er andererseits den Aufwand im Organismus erhöht, so darf man nicht vergessen, daß diese Erhöhung des Stoffumsatzes durch Vermittelung des Nervensystemes erfolgt. Seine unmittelbare Wirkung besteht demnach nur in einer Anregung des centralen Nervensystemes.

Wenn der Kaffee weder ein Spaar- noch ein Aufwandmittel ist, so berechtigt auch nichts zu der Annahme, daß er die Konsumtion der stickstoffhaltigen Nahrungsmittel vermehre. (C. r. 96. 793—96.)

**Guimaraes, Physiologische Wirkung des Kaffees.** Hunde von 5—8 kg Körpergewicht wurden mehrere Tage lang ausschließlich mit Rindfleisch und Wasser ernährt und in Käfigen in der Weise isoliert, daß man den Harn und die Fäces auffangen und die Ernährung gut überwachen konnte. Dann injizierte man durch eine Sonde acht Tage lang zweimal täglich eine bestimmte Dosis von Kaffeeinfusum, welche bei den verschiedenen Versuchen variierte. Hierbei wurde zugleich der Zustand des Herzens, der Pupillen, die Temperatur und die Respiration beobachtet, ferner das Tier gewogen, ebenso die Fäces und der Urin. Fünf Hunde, denen toxische Dosen von 200—300 g Infusum gegeben waren, liefs man frei herumlaufen und sich nach Belieben von Fleisch nähren; sie hörten bald auf zu fressen, dann trat Diarrhöe ein und nach 5—9 Tagen der Tod, nachdem sie täglich 35—40 g Körpergewicht verloren hatten. Bei einer anderen Versuchsreihe wurde keine Nahrung verabreicht, und einige von diesen Hunden erhielten überdies noch 80 bis 100 g Kaffeeinfusum. Letztere starben nach 13—14 Tagen unter Verlust von 18—33 g Körpergewicht pro Tag; die anderen, welche kein Kaffeeinfusum erhalten hatten, starben nach 24—30 Tagen mit einem täglichen Gewichtsverluste von 15—17 g. Die Verabreichung von Kaffee hatte also den Tod beschleunigt und die Gewichtsabnahme des Körpers vermehrt.

Mit denjenigen Hunden, welche mit Fleisch gefüttert waren und neun Tage lang 80 g Kaffeeinfusum erhalten hatten, ergab sich in den drei oder vier ersten Tagen eine Abnahme des Körpergewichtes um 100—400 g, später trat das Gegenteil ein. Ein Hund, welcher gewöhnlich 300—500 g Fleisch gefressen hatte, frafs nach mehrtägigem Kaffeegenusse 600—800 g und selbst 900 g Fleisch, und im Mittel ergab sich während der Kaffeetage eine Steigerung der Nahrungsmenge um  $\frac{1}{3}$ — $\frac{2}{3}$ , gleichzeitig nahm auch die Menge des Harns und der Exkremente zu, und der Hund ersetzte bald wieder den anfänglich erlittenen Gewichtsverlust. In drei Fällen liefs sich sogar eine Zunahme konstatieren.

Vergleicht man diese verschiedenen Resultate miteinander, so ergibt sich, daß der Kaffee zuerst eine rasche Desassimilation bewirkt. Bei mittleren Dosen erreicht diese schon nach einigen Tagen ihr Maximum; danach tritt eine gröfsere Aktivität der Ernährung und zugleich eine Vermehrung des Blutdruckes ein, welche von einer Beschleunigung des Blutlaufes und der Respiration, sowie von einer Steigerung der Körperwärme und der Erregbarkeit des centralen Nervensystemes begleitet ist. Bei gröfsere Dosen tritt um-

gekehrt eine Verlangsamung des Blutumlaufes und eine Erniedrigung der Temperatur ein.

Der seit langer Zeit empirisch festgestellte Wert des Kaffees als Genußmittel scheint hiernach darin begründet zu sein, daß er die Konsumtion einer größeren Menge stickstoffhaltiger Nahrung veranlaßt; dem Alkohol steht er insofern voran, als er noch bei höheren Dosen das Gleichgewicht der Assimilation und Desassimilation ungestört läßt. Er ermöglicht einen größeren Verbrauch, eine größere Ausnutzung und zugleich einen entsprechenden Ersatz der Gewebe; er wirkt zu gleicher Zeit als Reiz- und Ersatzmittel und ermöglicht eine größere Konsumtion der stickstoffhaltigen Substanzen, vermehrt also die Arbeitskraft. (Journ. Pharm. Chim. [5.] 7. 413—15. Rio de Janeiro.)

**J. Schiffer**, *Weitere Beiträge zum Verhalten des Sarkosins im tierischen Organismus*. Die Frage, ob außer dem Glykokoll noch andere Amidosäuren die Bildung homologer Hippursäuren im Körper veranlassen können, ist wenig bearbeitet. Vf. fütterte Hunde und Kaninchen mit Sarkosin (Methylglykokoll) und benzoesaurem Natrium, erhielt aber in beiden Fällen keine Sarkosinhippursäure, sondern nur gewöhnliche Hippursäure. Hieran knüpft Vf. Mitteilungen über Versuche, bez. der von SALKOWSKY behaupteten Umwandlung von Sarkosin in Harnstoff. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 479—86.)

**R. Dubois**, *Konservierende Wirkung von Äther- und Chloroformdämpfen auf organisierte Substanzen*. Der Vf. brachte Birnen unter Glasglocken, deren Luft mit Chloroform, Äther, Alkohol und Wasser gesättigt war. Nach einigen Stunden waren die in der chloroform- und ätherhaltigen Luft befindlichen Birnen entfärbt. In der alkoholisierten Luft dagegen geschah dies erst nach zwei oder drei Tagen; in der Luft endlich, welche nur mit Wasserdampf gefüllt war, hatten die Früchte noch mehrere Tage später ihr Ansehen bewahrt. Alle Früchte blieben mehrere Monate unter denselben Glocken. Nach Ablauf dieser Zeit wurden sie gewogen: der Gewichtsverlust betrug in der chloroformierten Luft 6,75 p. c., in der ätherhaltigen 2,5, in der alkoholisierten 0,6 und in der wasserdampfhaltigen 1,14 p. c. Die letzteren hatten sich mit einer dicken Schimmelschicht bedeckt, die anderen nicht.

Bei einer anderen Versuchsreihe brachte der Vf. anatomische Präparate und ganze Tiere unter Glocken, welche mit Ätherdämpfen gesättigt waren. Es trat keine Fäulnis ein; die ganze Veränderung bestand nur in einem Wasserverluste. Blut, welches in derselben Weise behandelt wurde, zeigte nach längerer Zeit keine Zerstörung der Blutkügelchen, die sich nur etwas zusammengezogen hatten. (Journ. Pharm. Chim. [5.] 7. 394 bis 395. Mai.)

**H. Schulz**, *Über die antiseptische Wirkung des Nickelchlorürs*. Nach dem Vf. schützt Nickelchlorür zu 1,0 g im Liter Flüssigkeit Fibrin vor der Fäulnis; defibriertes Blut in solcher Lösung faulte erst nach vier Tagen, und Schimmelaussaat (*Aspergillus glaucus*) auf Brodstücken, die mit 0,5—5,0 Prozent. Nickelchlorürlösung befeuchtet waren, zeigte nach acht Tagen nur eine, je nach der gewählten Konzentration beschränkte Rasenbildung ohne Fruktifikation, während ein Kontrollpräparat schon nach zwei Tagen vollkommen ausgewachsen war. Auf Heujauche gezüchtete Paramácien wurden schon bei Zusatz von einem Tropfen 0,1 Prozentiger Nickelchlorürlösung (zu dem zu betrachtenden infusorienhaltigen Wassertropfen) fast sofort getötet. Diese Wirkung erklärt Vf. aus den beiden Eigenschaften des Nickelchlorürs: große Mengen von Ammoniak zu absorbieren und sich in wässriger Lösung bei Luftzutritt unter Abgabe von Chlor zu dissociieren. (D. med. Wochenschr. 1882. Nr. 52; Med. C.-Bl. 21. 368.)

**R. Kayser**, *Antimon in gefärbten Geweben*. In neuerer Zeit werden verschiedene Farbstoffe produziert, zu deren Befestigung auf dem Gewebe, als sogen. Mordants, Antimonverbindungen verwendet werden, und zwar dient hierzu meist Brechweinstein mit Gerbsäure etc. Bei richtiger Arbeit gelangen sehr geringe Antimonmengen dauernd auf die Faser, bei nicht sorgfältiger Arbeit jedoch können so erhebliche Mengen davon vorhanden sein, daß durch das Tragen derart gefärbter Stoffe schädliche Wirkungen hervorgerufen werden, wie aus nachstehendem Falle hervorgeht. Vor einiger Zeit erhielt Vf. einen appetitierten braunen, baumwollenen Stoff, der als Hosentaschenstoff diente, bei dessen Tragen der betreffende Hosenträger an den Schenkeln starke Ekzeme erhalten hatte. Die Untersuchung ergab nun, daß ein beträchtlicher Antimongehalt des Stoffes die Ursache der Ekzeme war; es ergab sich ferner bei der quantitativen Antimonbestimmung, daß in einem Quadratdezimeter Stoff 0,085 g Antimon vorhanden war. Nach Entfernung der antimonhaltigen Tasche verschwanden übrigens die Ekzeme in wenigen Tagen. (Rep. anal. Chem. 3. 121—22. Nürnberg.)

**R. Kayser**, *Gefälschtes Safranpulver*. Der Vf. hat ein Safranpulver untersucht, woraus sich ergab, daß es ein mit Hilfe eines Teerfarbstoffes und einem Zinnsalze neben ächtem Safran hergestelltes Fälsifikat war. (Rep. anal. Chem. 3. 122—23.)



**F. P. Hall**, *Einwirkung gewisser organischer Säuren auf Blei und Zinn*. (Amer. Chem. Journ. 4. 440—52; Chem. N. 47. 290—92. 22. Juni.)

**J. Regnaud u. E. Villejean**, *Pharmakologische Untersuchungen über das Methylenchlorid*. (Journ. Pharm. Chim. [5.] 8. 1—13.)

## 6. Mineralogische und geologische Chemie.

**George J. Brush und Samuel L. Penfield**, Über *Scorillit*, ein neues Phosphat des Didyms, Yttriums und anderer seltenen Erden von Salisbury, Conn. (Chem. N. 48. 15 bis 17. 13. Juli.)

**Franz Hammerschmidt**, *Künstliche Umänderung von Gips und Anhydrit*. Einer eingehenderen Darstellung des mikroskopischen Verhaltens einer Reihe den verschiedensten Fundorten und Formationen entnommener Vorkommnisse von Anhydrit und Gips und ihrer ineinander übergelenden Zwischenprodukte, auf welche wegen ihres ganz speziell mineralogischen Interesses hier nicht eingegangen werden soll, hat Vf. Beschreibung einiger Versuche über künstliche Umänderungen von Gips und Anhydrit hinzugefügt, welche einigen Aufschluss über die näheren Bedingungen, unter denen die natürliche Umwandlung vor sich geht, versprechen.

Zunächst wurden mehrere Stücke eines sehr grobkörnigen und frischen Anhydrits in einen stets mit Wasserdampf gesättigten Raum gebracht. Nach mehreren Wochen hatten sie sich mit einem weissen Pulver überzogen, waren aber im Innern ganz frisch geblieben, ein Eindringen der Umwandlung auf Spalten war nicht nachzuweisen. Das weisse Pulver bestand aus feinen Gipsnadelchen. Dasselbe beobachtet man, wie schon Rose beschrieben, wenn man Anhydritpulver mit Wasser behandelt.

Weiter hat Vf. die Versuche Rose's über die Änderungen von Gips in Anhydrit wiederholt und zu diesem Zwecke klare Spaltungslamellen von Gips mit Chlornatrium gekocht. Sie änderten sich dabei teils in parallel, meist wirt durch einander liegende, rhombische Nadelchen, die aber nicht wie die natürlichen kleinen Anhydritindividuen begrenzt waren. In den vom Vf. untersuchten Handstücken hatte er eine auch nur entfernt ähnliche Umwandlung des Gips niemals beobachtet.

Durch gleiche Behandlung von Gipspulver gelang es ebenfalls, dieses vollständig in jene Nadelchen umzuwandeln. Wurde nun eine etwas grössere Portion derselben, nachdem sie durch Auswaschen von Chlornatrium vollständig befreit waren, mit Wasser stehen gelassen, so hatten sich nach einigen Tagen die Anhydritnadelchen wieder zu schönen Gipskrystallen verändert, die zum teil modellgleiche Ausbildung besaßen. Zwischen diesen lagen noch kleine, zum teil sternförmig gruppierte Nadelchen, die sich ihrer optischen Reaktion nach wenigstens teilweise ebenfalls als Gips erwiesen. Diese Umwandlung künstlich hergestellter Anhydritnadelchen durch Wasseraufnahme geht, wie man unter dem Mikroskop beobachten kann, ungemein schnell vor sich.

Wie durch Kochen mit Chlornatrium in dem oben zitierten Experimente und durch Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzener Röhre auf 140° nach einem älteren Versuche von Hoppe-Seyler nachgewiesen, kann eine Zerfaserung von Gipslamellen durch bloße Überhitzung erzeugt werden. Es ist leicht, hier durch besondere Leitung der Erhitzung diese Umwandlung des Gipses durch mehrere Stadien und in immer weiterer Ausdehnung durch die untersuchte Gipslamelle zu verfolgen, bis die ganze Masse porzellanartig trübe und undurchsichtig wird. Das Wasser entweicht hierbei aus den Präparaten in der Weise, daß außer wirklichen Blasen auch mitten in der Substanz kleine Hohlräume entstehen, die stets dunkel und libellenlos erscheinen. Die Anhydritnatur der Fasern wird durch ihr Verhalten zu Wasser sehr wahrscheinlich gemacht. Bringt man das erhitzte Gipsblatt mit Wasser zusammen, so bilden sich kleine Nadelchen, welche den aus wässerigen Gipslösungen erhaltenen nadelförmigen Kryställchen augenscheinlich ähnlich sind. (Mineralog. und petrograph. Mitt. 5. 245; Naturf. 16. 194—95.)

**Alex. Gorgeu**, Über den künstlichen *Hausmannit*. Der Vf. erhielt das rote Manganoxyd in krystallisiertem Zustande, indem er Manganchlorür mehrere Stunden lang in einer oxydierenden, mit Wasserdampf beladenen Atmosphäre im Schmelzen erhielt. Er bediente sich dazu eines Porzellantiegels von 30 mm Höhe, welcher zu  $\frac{1}{3}$  mit wasserfreiem Manganchlorür gefüllt war. Diesen setzte er in einen anderen, 50 mm hohen Tiegel, welcher mit einem Platinbleche bedeckt war, dessen umgebogene Ränder seitwärts etwas herausragten. Das ganze wurde durch eine Gaslampe so stark erhitzt, daß das Chlorür kirschrot glühend wurde, und die in das Innere des Apparates eintretenden Gase nicht reduzierend waren. Während des ganzen Versuches entwickelten sich Salzsäuredämpfe, gemischt mit etwas Chlor, und auf der inneren und äußeren Wand des kleinen Tiegels scheidet sich eine reichliche Krystallisation von kleinen opaken, lebhaft metallglänzenden Oktaedern ab. Die Dauer des Versuches beträgt mindestens 5—6 Stunden.

Die Krystalle besitzen alle Eigenschaften des Hausmannits. (C. r. **96**. 1144—46. [16.\*] April.)

**Alex. Gorgen**, *Künstliche Darstellung von Schwerspat, Cölestin und Anhydrit*. Eine weitere Verfolgung der in vorstehender Mittheilung beschriebenen Versuche hat gezeigt, daß sich die Sulfate des Bariums, Strontiums und Calciums in verschiedenen Chloriden, Jodiden und Bromiden bei Rotglühhitze lösen und daraus krystallisieren. Die angewendeten Lösungsmittel waren  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2$ . Um gute Krystalle zu erhalten, muß man die betreffenden Chloride auf Hellrotglühhitze bringen und etwas mehr von dem betreffenden Sulfat zusetzen, als jedes bei Kirschrotglut aufgelöst halten kann. Dann erniedrigt man die Temperatur zuerst rasch auf Kirschrotglut und läßt dann langsam bis zum Erstarren erkalten. Die Auflösung der Sulfate erfolgt fast augenblicklich, wenn dieselben gefällt sind, und in einigen Minuten, wenn sie größere Stücke bilden. (C. r. **96**. 1734—37. [11.\*] Juni.)

**C. Friedel und Sarasin**, *Künstliche Darstellung von Albit*. Durch Erhitzen einer Lösung von Natriumsilikat mit frisch gefälltem Aluminiumsilikat auf  $400^\circ$  erhielten die Vff. krystallisierten Albit, welcher alle krystallographischen und optischen Eigenschaften des natürlichen besaß. Auch die Zusammensetzung stimmte fast genau mit der Theorie überein. Wenn man etwas weniger Kieselsäure anwendet, so erhält man Analcim in schönen Krystallen. (Bull. Par. **39**. 626. Paris, Soc. Chim.)

**Stan. Meunier**, *Über den Ursprung und die Bildungsweise des Bauxits und des Brauneisensteines*. Aluminiumlösungen werden bekanntlich durch kohlensauen Kalk gefällt. Bringt man ein Stück weißen Marmor in eine Lösung von Aluminiumchlorid, so erstarrt diese nach einigen Stunden zu einer gelatinösen Masse, in welcher zahlreiche Blasen von Kohlensäure zurückgehalten werden. Läßt man eine Lösung von Aluminiumchlorid tropfenweise auf ein Stück Kalkstein fallen, so bilden sich bald warzenförmige Konkretionen von Aluminiumhydrat; wendet man statt Aluminiumchlorid eine Lösung von Eisenchlorid an, so erhält man in derselben Weise eine Abscheidung von Eisenoxyd, welche keine Spur von Chlor enthält. Mischt man endlich beide Lösungen mit einander, so bilden sich Gemenge von Aluminium und Eisenhydrat. Die letzten beiden Abscheidungen entsprechen in ihrer Zusammensetzung dem Brauneisensteine, resp. dem Bauxit. Die Bildung dieser Mineralien erklärt sich also, wenn man annimmt, daß Quellen, welche die genannten Salze in Lösung enthalten, auf Kalksteinlager stoßen. (C. r. **96**. 1737—40. [11.\*] Juni.)

**Arnulf Nawratil**, *Über fossiles Kautschuk, genannt Helenit*. Bei seiner Anwesenheit in Ropa (Galizien) besichtigte Vf. das dortige Erdölbergwerk von B. Ritter v. RADWAN LODZINSKI, welches am linken Ufer des Flusses Ropa an der Landstraße zwischen Grybów und Gorlice am Abhange des Berges Kustra liegt. Dabei fand er auf den Halden des Schachtes Helena unter dem zu Tage geförderten lichtgrauen Schieferthone der Kreideformation eine Substanz, welche die Gestalt feiner, an den Kanten tief eingeschnittener Lamellen hatte. Diese 10 bis 15 cm langen, 4 bis 5 cm breiten Lamellen waren elastisch wie Kautschuk, schmutzig oder lichtgelb gefärbt und von dem anhaftenden Schieferthone verunreinigt; sie waren in der Mitte stärker, am Rande aber ganz dünn; das stärkste Stück konnte etwa 0,75 mm dick sein. Manchmal kommen auch solche Stücke vor, wo die einzelnen Lamellen ihren Flächen nach hier und da zusammengewachsen, und dann zwischen den zusammengewachsenen Exemplaren Stücke von Schieferthon eingeschlossen sind. Die Grubenleute betrachteten diese Substanz als *Ozokerit* oder als grobe Paraffinschuppen; weil sie selten und nur in sehr geringen Mengen auftrat, war sie unberücksichtigt geblieben und auf die Halden geworfen.

Eine genauere Untersuchung dieses fossilen Kautschuks ergab, daß dasselbe mit keinem der bekannten fossilen Harze übereinstimmt. Obwohl es eine Zusammensetzung hat, welche mehr dem Ozokerit entspricht, so glaubt Vf. doch nicht, daß es ein aus dem Erdöle stammendes Produkt ist, eher, daß dasselbe von Pflanzen stammt, jenen verwandt, welche uns heute das pflanzliche Kautschuk liefern. Nach dem Schachte Helena hat ihm Vf. den Namen Helenit gegeben. (Pol. Journ. **248**. 513—18.)

**A. Bartoli und H. Papasogli**, *Über die Bildung des Honigsteines*. In den Schichten der verschiedenen Braunkohlenablagerungen findet sich ein in Oktaedern mit quadratischer Grundfläche und undeutlicher Blätterung krystallisierendes Mineral, dessen Farbe der des Harzes gleicht, das von gleichem Glanze und gleicher Durchsichtigkeit wie dieses, stark brechend, von muschligem Bruche ist, dessen Härte 2 bis 2,5, dessen spez. Gewicht gleich 1,55 bis 1,65 ist. Es wurde Honigstein genannt und enthält Mellithsäure, deren Zusammensetzung von WÖHLER und BAEYER nachgewiesen worden ist.

In ihren Untersuchungen über die Elektrolyse mittels Elektroden aus Kohle hatten die Vff. die Bildung einer Substanz nachgewiesen, welche sie Mellogen genannt, weil aus demselben durch Oxydation Mellithsäure entsteht (Naturf. **14**. 122; **15**. 51. 166). Aus

dem Umstande nun, daß die Mellithsäure in der Natur nur im Honigsteine in Verbindung mit Thonerde vorkommt und inmitten von kohlehaltigen Ablagerungen, glauben sie die nachstehende Hypothese über die Bildung dieses Salzes aufstellen zu können:

Sie nehmen an, daß in der Nähe einer kohlehaltigen Schicht *A* sich eine zweite *B* aus Substanzen, welche die Elektrizität leiten, befinde, wie Schichten aus Metallen oder von gut leitenden Mineralien; weiter wird angenommen, daß eine leitende Flüssigkeit (Wasser, welches Mineralsubstanzen in Lösung hält) die Schichten *A* und *B* tränke, indem sie die Schicht *A* zum besseren Leiter macht und die elektrische Verbindung zwischen *A* und *B* herstellt. Wenn dann aus irgend einer Ursache *A* eine positive Elektrode wird und *B* eine negative, dann muß sich mit der Zeit Mellogen bilden, welches beim Oxydieren mehr oder weniger langsam die Mellithsäure entstehen lassen muß, die, in Wasser löslich, beim Zusammentreffen mit einigen Thonerdemineralien ein Salz bilden und den Honigstein erzeugen wird.

Diese Hypothese hat nichts Unwahrscheinliches, da alle Voraussetzungen sehr leicht zutreffen können, und kann, bis Thatsachen bekannt werden, welche derselben direkt widersprechen, als richtige Erklärung der Bildung des Honigsteines gelten. (Soc. Tosc. di Sc. Nat. 1882. 175; Naturf. 16. 205.)

**J. Lefort**, *Analyse des Mineralwassers von Heucheloup*. Heucheloup ist ein Dorf in dem französischen Departement Vosges, 12 km von Mirecourt und 25 km von Epinal. Die Quelle ist im Jahre 1750 entdeckt. Sie liefert in der Minute 200 l Wasser von 12°. Die Analyse ergab im Liter:

|                             |        |                              |        |
|-----------------------------|--------|------------------------------|--------|
| Freie Kohlensäure . . . . . | 0,0413 | Ferrocarbonat . . . . .      | 0,0020 |
| Calciumsulfat . . . . .     | 1,3387 | Natriumchlorid . . . . .     | 0,0068 |
| Magnesiumsulfat . . . . .   | 0,1540 | Calciumphosphat . . . . .    | Spuren |
| Natriumsulfat . . . . .     | 0,5356 | Aluminiumsilikat . . . . .   | 0,0220 |
| Kaliumsulfat . . . . .      | 0,0267 |                              | 2,4345 |
| Strontiansulfat . . . . .   | 0,0044 | Organische Subst. u. Verlust | 0,0905 |
| Lithiumsulfat . . . . .     | Spuren |                              | 2,5250 |
| Ammoniumsulfat . . . . .    | Spuren |                              |        |
| Calciumdicarbonat . . . . . | 0,3030 |                              |        |

(Journ. Pharm. Chim. [5.] 8. 14—15.)

**Alex. Kalcscinszky**, *Zusammensetzung des Mineralwassers der eisenhaltigen Quelle von Rosenau*. Diese Quelle befindet sich  $\frac{1}{4}$  Stunde von Rosenau im Komitat Gömör in Ungarn. Das Wasser ist schwach sauer und schmeckt stark nach Eisen. Temperatur zwischen 13 und 14° (bei Lufttemperatur von 20—25°); spez. Gewicht 1,00023. Die Zusammensetzung, auf 10 000 Tle. Wasser berechnet, ist folgende:

| in 10 000 Gewtl.<br>Wasser       |        | in 10 000 Gewtl.<br>Wasser     |         |
|----------------------------------|--------|--------------------------------|---------|
| Kohlensaures Natrium . . . . .   | 0,5479 | Natriumchlorid . . . . .       | 0,0245  |
| „ Calcium . . . . .              | 0,4444 | Aluminiumhydroxyd . . . . .    | 0,0052  |
| „ Magnesium . . . . .            | 0,5062 | Jodverbindungen . . . . .      | Spuren  |
| „ Eisen . . . . .                | 0,2762 | Organische Stoffe . . . . .    | Spuren  |
| Kieselsäurehydrat . . . . .      | 0,2059 | Freie u. halb gebund. Kohlens. | 2,6937  |
| Schwefelsaures Calcium . . . . . | 0,0730 | Summe der im Wasser aufge-     |         |
| Kaliumchlorid . . . . .          | 0,0273 | lösten Bestandteile . . . . .  | 4,8308. |
| Kohlensaures Mangan . . . . .    | 0,0265 |                                |         |

(Ztschr. der ungar. geolog. Ges. 13. Separatabdruck.)

**J. F. Wolfbauer**, *Die chemische Zusammensetzung des Wassers der Donau vor Wien im Jahre 1878*. (Monatsh. f. Chem. 4. 417—35. Juni.)

## 7. Analytische Chemie.

**H. Hager**, *Neues Reagens auf Ammoniakgas und seine Homologen in der Kälte und in der Wärme*. Die bisher benutzten Reagenzien auf gasförmiges Ammoniak waren Essigsäure oder eine 12,5 prozentige Salzsäure, deren Anwendung bei nur Spuren gasigen Ammoniaks eine sehr beschwerliche war, insofern man zur Erkennung der dünnen Dämpfe in verschiedenen Lichttrichtungen zu prüfen genötigt war und heiße, dampfbildende Flüssigkeiten nicht auf Ammoniakgehalt geprüft werden konnten. Alle diese kleinen Widerwärtigkeiten werden gegenstandslos, wenn man an Stelle der erwähnten Säuren eine Merkuronitratlösung anwendet, dargestellt durch Lösen von Quecksilber in Salpetersäure im Kontakt mit überschüssigem Quecksilber und nach Schluß der Einwirkung der Salpeter-

säure auf das Quecksilber durch Verdünnen mit einem gleichen bis doppelten Volum Wasser.

Wenn man einen Glasstab, in das klare Reagens eingetaucht, dem Raume nähert, in welchem freies Ammoniak vorhanden ist, so findet sofort eine sichtbare Reaktion statt. Je nach der Menge des  $\text{NH}_3$  tritt die Reaktion verschieden auf. Die feuchte, kaum wahrnehmbare Schicht am Glasstabe wird bei Spuren Ammoniak weißlich trübe, stellenweise grau und schwärzlich oder geht in eine bunt glänzende, zugleich blau, gelb, grau, grün, schwarz schillernde Schicht über, oder bei vielem Ammoniakgas wird sie sofort zu einer tiefschwarzen glänzenden Schicht. Es ist gleichgültig, ob der Raum kalt oder heiß ist, die Reaktion bleibt selbst bei den kleinsten Spuren nicht aus. Statt des Glasstabes kann man auch mit dem Reagens benetztes Fließpapier anwenden.

*Coniin* verhält sich in der Kälte ( $+15$  bis  $20^\circ\text{C}$ .) anders als Ammoniakgas. Es fließen weißliche Dämpfe von dem mit dem Reagens befeuchteten Glasstabe und dieser deckt sich mit einer weißlichen trüben Schicht. Enthält das Coniin Ammoniak, so würde die Schicht schwärzlich oder schwarz werden.

In der Wärme wirkt Coniin dem Ammoniak ähnlich, und es färbt grau bis schwarz.

*Anilin* bewirkt schneller in der Wärme eine gelbliche bis gelbe Trübung.

Obgleich *Nicotin* kein Homologes des Ammoniaks ist, so versuchte Vf. dennoch das Verhalten desselben und erhielt bei geringer Wärme eine gelblichgraue Trübung.

Hiernach ist die Mercuronitratlösung oder die Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls ein äußerst scharfes und sicheres Reagens auf Ammoniakgas. (Pharm. Centralh. 24. 299—300.)

**J. W. Mallet**, *Bestimmung der organischen Substanz im Trinkwasser*. (Amer. Chem. Journ. 4. 426—40.)

**L. Garnier**, *Abgeänderte Methode der Hydrotimetrie*. Jeder Chemiker, der sich mit der Härtebestimmung des Wassers durch Seifenlösung beschäftigt, kennt die Schwierigkeit, welche die Aufbewahrung der titrierten Seifenlösung darbietet; selbst an einem kühlen Orte bildet sich darin bald ein mehr oder weniger reichlicher Absatz von Seife, der nicht wieder in Lösung zu bringen ist. Um eine solche Flüssigkeit, nachdem sie filtriert ist, noch benutzen zu können, verfährt Vf. folgendermaßen.

Zunächst sei erwähnt, daß 40 ccm der Chlorcalciumlösung von 0,25 p. c. oder der Bariumnitratlösung von 0,5878 g im Liter bis zum Erscheinen eines dauernden Schaumes 2,4 ccm normaler Seifenlösung verlangen, welche 22 hydrotimetrischen Graden entsprechen. Diese erhöhen sich auf  $23^\circ$  wegen des Überschusses, welcher notwendig ist, um mit 40 ccm destilliertem Wasser einen dauernden Schaum zu erzeugen. Nimmt man nun an, daß von der veränderten und filtrierten Flüssigkeit  $27^\circ$  (also  $28^\circ$ ) nötig sind, um 40 ccm titrierte Barytlösung zu fällen, und daß  $16^\circ$  (also  $17^\circ$ ) derselben Lösung in 40 ccm des zu untersuchenden Wassers den charakteristischen Schaum erzeugen, so ergibt sich folgende Rechnung:

$28^\circ$  der veränderten Lösung entsprechen  $23^\circ$  der normalen Lösung

$$\begin{array}{rcl} 1 & . & . & . & 23 \\ & & & & 28 \\ 17 & . & . & . & \frac{23 \times 17}{28} = 14,3^\circ \end{array}$$

Die 40 ccm Wasser würden also  $14,3^\circ$  Normallösung verlangen, oder wenn man die zur Erzeugung des Schaumes nötige Menge abzieht:  $13,3^\circ$ .

Diese Modifikation gestattet, jede veränderte Lösung zu benutzen, vorausgesetzt, daß sie klar ist. Man prüft dieselbe zuvor mit der normalen Bariumnitratlösung, welche 0,5878 g im Liter enthält. Mit Hilfe der Formel:

$$x = \frac{23 (n + 1)}{(N + 1)} - 1,$$

erhält man dann die Härte, wo  $N$  die für 40 ccm Barytlösung verbrauchten Grade und  $n$  die bei der Prüfung des Wassers verbrauchten Grade bedeuten. (Journ. Pharm. Chim. [5.] 7. 482—83. Juni.)

**E. Falières**, *Maßanalytische Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes in den Sulfocarbonaten*. Man senkt in das zu prüfende Sulfocarbonat einen Densimeter und notiert, nachdem das Instrument ins Gleichgewicht gekommen ist, die beobachtete Dichte und zugleich das Volum des Sulfocarbonates, welches genau 10 g desselben entspricht. Diese letztere Zahl ergibt sich aus der Tabelle I (s. u.). In einer graduirten Röhre mißt man 50 ccm des Sulfocarbonates und 50 ccm destilliertes Wasser ab, welche man beide mischt.

Man erhält hierdurch eine Lösung, welche die Hälfte ihres Volums Sulfocarbonat enthält, die zu mehreren Bestimmungen benutzt werden kann. Ferner bringt man in eine, in  $\frac{1}{10}$  ccm geteilte und 50 ccm enthaltende graduierte Röhre 9–10 ccm rektifiziertes käufliches Benzin (welches meistens eine Mischung von Benzol und Petroleum ist), und ein doppelt so großes Volum Sulfocarbonat, als dasjenige, welches man aus Tabelle I abliest. Man wäscht die Röhre, in welcher man das Sulfocarbonat abgemessen hat, zweimal mit je 1 ccm Wasser aus und bringt die Waschwässer in die 50 ccm-Röhre; so erhält man genau 10 g des zu untersuchenden Sulfocarbonates. Man überläßt die Röhre einige Minuten lang in einer senkrechten Lage der Ruhe und sobald die Trennungsschicht der beiden Flüssigkeiten konstant geworden ist, notiert man auf  $\frac{1}{20}$  ccm genau die Höhe der Benzinschicht; hierauf taucht man die graduierte Röhre in einen mit kaltem Wasser gefüllten hohen und engen Cylinder und setzt in kleinen Mengen allmählich 20 ccm einer Lösung von Natriumdisulfit (von 35° B. oder 1,320 spez. Gewicht) hinzu. Diese letztere Lösung enthält 40–45 Volum schweflige Säure. Sie fließt durch die Benzinschicht und mischt sich mit dem Sulfocarbonat. Umgeschüttelt darf nicht werden. Es scheidet sich Schwefel flockenförmig aus; die Flüssigkeit entfärbt sich und nach  $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$  Stunde ist sie fast vollkommen klar und durchsichtig geworden. Der größeren Sicherheit wegen wartet man eine volle Stunde. Bei den meisten Proben entwickeln sich nur wenig Gasblasen, mitunter aber beobachtet man eine ziemlich stürmische Kohlensäureentwicklung; doch läßt sich in dem einen wie in dem anderen Falle konstatieren, daß das ursprüngliche Volum des Benzins sich nicht geändert hat. Aller abgeschiedener Schwefelkohlenstoff sammelt sich mit dem ausgeschiedenen Schwefel am Boden der Röhre, und durch Verflüchtigung kann hier kein Verlust eintreten. Nach einer Stunde ist die Dissociation des Sulfocarbonates vollständig. In diesem Moment setzt man 8–10 ccm Ammoniakflüssigkeit zu, schließt das Gefäß mit einem guten Kork und schüttelt dann horizontal und vertikal, so daß das Benzin sich fein verteilt und mit allen Schwefelpartikeln in Berührung kommt. Dieses Schütteln wird mehrere Stunden lang öfters wiederholt, um einen gewissen gallertartigen Zustand der Mischung zu beseitigen und die Auflösung des Schwefels in den alkalischen Sulfiden zu begünstigen. Häufig widersteht eine gewisse Menge durch Schwefeleisen gefärbter Schwefel der Auflösung und sammelt sich an der Trennungsschicht des Benzins und der alkalischen Lösung an. Durch einen kleinen Kunstgriff beim Ablesen macht man sich von diesem Übelstande unabhängig. Man braucht nämlich die Röhre nur einigemal langsam um sich selbst zu drehen. Das mit dem Schwefelkohlenstoffe beladene Benzin, welches vollkommen farblos und durchsichtig ist, sammelt sich rasch wieder oben an, während der Schwefel und das Schwefeleisen in der wässerigen Salzlösung verteilt bleiben. Man mißt die Höhe der Benzinschicht in dem Momente, wo die Trennungsschicht als eine sehr feine schwarze Linie sich bemerkbar macht. Wiederholt man dies zwei- bis dreimal, so gelangt man leicht dahin, die Ablesung bis  $\frac{1}{20}$  ccm genau zu haben. Man notiert nun die Volumzunahme des Benzins und erhält aus der folgenden Tabelle II den Gehalt an Schwefelkohlenstoff.

Tabelle I.

Abzumessendes Volum des Sulfocarbonates, welches genau 10 g entspricht.

| Spez. Gew. | Volum           | Spez. Gew. | Volum         | Spez. Gew. | Volum         | Spez. Gew. | Volum         |
|------------|-----------------|------------|---------------|------------|---------------|------------|---------------|
| 1,200      | 8,3 ccm reichl. | 1,300      | 7,7 reichlich | 1,400      | 7,1 reichlich | 1,500      | 6,6 reichlich |
| 1,210      | 8,3 knapp       | 1,310      | 7,7 knapp     | 1,410      | 7,1 knapp     | 1,510      | 6,6 —         |
| 1,220      | 8,2 reichl.     | 1,320      | 7,6 —         | 1,420      | 7,0 reichlich | 1,520      | 6,6 knapp     |
| 1,230      | 8,1 —           | 1,330      | 7,5 reichlich | 1,430      | 7,0 knapp     | 1,530      | 6,5 reichlich |
| 1,240      | 8,1 knapp       | 1,340      | 7,5 knapp     | 1,440      | 6,9 reichlich | 1,540      | 6,5 —         |
| 1,250      | 8,0 reichl.     | 1,350      | 7,4 —         | 1,450      | 6,9 knapp     | 1,550      | 6,5 knapp     |
| 1,260      | 8,0 knapp       | 1,360      | 7,3 reichlich | 1,460      | 6,8 reichlich | 1,560      | 6,4 reichlich |
| 1,270      | 7,9 —           | 1,370      | 7,3 —         | 1,470      | 6,8 —         | 1,570      | 6,4 knapp     |
| 1,280      | 7,8 reichl.     | 1,380      | 7,2 —         | 1,480      | 6,7 —         | 1,580      | 6,3 reichlich |
| 1,290      | 7,8 knapp       | 1,390      | 7,2 —         | 1,490      | 6,7 —         | 1,590      | 6,3 —         |

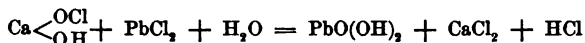
Tabelle II.  
Prozentgehalt des Sulfocarbonates an Schwefelkohlenstoff.

| Volum-<br>vermehrung<br>ccm | Prozentgehalt | Volum-<br>vermehrung<br>ccm | Prozentgehalt | Volum-<br>vermehrung<br>ccm | Prozentgehalt |
|-----------------------------|---------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|---------------|
| 0,05                        | 0,63          | 0,7                         | 8,89          | 1,4                         | 17,78         |
| 0,1                         | 1,27          | 0,8                         | 10,16         | 1,5                         | 19,05         |
| 0,2                         | 2,54          | 0,9                         | 11,43         | 1,6                         | 20,32         |
| 0,3                         | 3,81          | 1,0                         | 12,70         | 1,7                         | 21,59         |
| 0,4                         | 5,08          | 1,1                         | 13,97         | 1,8                         | 22,86         |
| 0,5                         | 6,35          | 1,2                         | 15,24         | 1,9                         | 24,13         |
| 0,6                         | 7,62          | 1,3                         | 16,51         | 2,0                         | 25,40         |

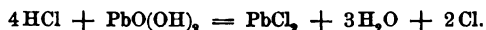
(C. r. 96. 1799—1802. [18.\*] Juni.)

### Kleine Mitteilungen.

**Fabrikation von Bleisuperoxyd**, von FARNHAM MAXWELL LYTE. (E. P.). Bei der Einwirkung von Chlorkalk auf ein gelöstes Bleisalz in der Kälte bildet sich Bleisuperoxyd nur äußerst langsam. In der Wärme aber wirkt die entstandene Salzsäure auf Bleisuperoxyd und es entwickelt sich Chlor:



und:



Dies wird vermieden durch Zusatz der entsprechenden Menge Kalkhydrat:



Das Chlorblei soll in heißer Ohlorcalciumlösung gelöst werden und dann in die Mischung von Chlorkalklösung und Kalkmilch gegossen werden. Am Schlusse der Reaktion wird zum Sieden erhitzt. Man kann auch in ein Gemisch von 2 Mol. Bleichlorid und 2 Mol. Kalkhydrat und Wasser Chlor einleiten. (Chem. Ind. 6. 160.)

**Gewinnung von Selen im Großen**, von H. BORNTÄGER. Man läßt an einem Kammerstern in der Schwefelsäurefabrikation, das außer den Salpetersäurekaakaden einen Gloverthurm hat, längere Zeit auf den Gloverthurm nur Kammerstern ohne Nitrose laufen und führt die Salpetersäure mittels der Kaakaden ein. Man erhält dann eine von amorphem Selen stark rot gefärbte, trübe Gloversäure, welche beim Klären einen roten Schaum absetzt, den man mit heißem Wasser vollständig auswäscht und bei 100° trocknet.

Die Analyse eines solchen Schlammes, der bei der Verarbeitung spanischer Kiese von Rio Tinto erhalten wurde, ergab:

|                           |              |
|---------------------------|--------------|
| Eisenoxyd und Kieselsäure | 8,20         |
| Selen                     | 12,60        |
| Arsenige Säure            | 0,13         |
| Schwefelsaures Blei       | 76,30        |
|                           | <hr/> 97,23. |

Metalle, wie Kupfer, Thallium etc. wurden bei der Analyse nicht berücksichtigt.

Der Schlamm wird in einer thönernen Retorte mit Vorlage in starker Rotglut bei Luftabschluß erhitzt, wobei das Selen in metallischem Zustande in die Vorlagen sublimiert.

Das Sublimat wird mit starker Natronlauge behandelt, um arsenige und selenige Säure zu

entfernen, und mit Wasser ausgewaschen, wobei dann reines Selen zurückbleibt, das sich vollständig in konzentrierter Schwefelsäure löst. (Pol. J. 248. 505; Chem. Ind. 6. 160.)

**Zusammensetzung der Bierträber**, von E. R. MORITZ und A. HARTLEY. Um zu entscheiden, welche Quantitäten von nutzbringenden Bestandteilen bei dem Infusionsmaischverfahren verloren gehen, haben die Vff. eine Probe von getrockneten Bierträbern untersucht und darin gefunden:

|                                     |       |       |
|-------------------------------------|-------|-------|
| Stärke . . . . .                    | 25    | p. c. |
| Cellulose . . . . .                 | 32,70 | „     |
| Mineralische Bestandteile . . . . . | 4,48  | „     |
| Fett . . . . .                      | 8,17  | „     |
| Dextrin . . . . .                   | 0,864 | „     |
| Eiweißstoffe . . . . .              | 27,02 | „     |
| Farbstoffe und Harze . . . . .      | 1,766 | „     |

Aus diesen Träbern wurde bei gewöhnlicher Maischtemperatur nur sehr wenig durch Wasser extrahiert, durch kochendes Wasser gingen dagegen 1,3 p. c. Eiweiß und 2,33 p. c. Stärke in Lösung, durch Kochen mit angesäuertem Wasser 12,82 p. c. Eiweiß und 22,67 p. c. Stärke, Zwei andere Träbersorten, welche 32,68 und 13,2 p. c. Stärke enthielten, gaben an kochendes Wasser 7,35, resp. 10,8 p. c. Stärke ab. Es ist also sowohl der Gesamtstärkegehalt wie der Gehalt an in kochendem Wasser löslicher Stärke bei Träbern verschiedener Herkunft sehr verschieden. Für die Praxis kann nur der Teil der Stärke nutzbar gemacht werden, welcher in kochendem Wasser löslich ist; die Quantität desselben schätzen die Vff. im Durchschnitt auf  $\frac{1}{80}$  der gesamten, im Malz enthaltenen Stärke. Der nur in kochendem angesäuerten Wasser lösliche Teil der Stärke kann selbstverständlich nicht in betracht gezogen werden. Von den Eiweißstoffen wurden bei obigen Versuchen 0,3 p. c. der im Malz enthaltenen Menge extrahiert. Während die Einführung der letzteren in die Würze im allgemeinen nicht sehr wünschenswert ist, würde die Stärke eine wertvolle Zugabe bilden. (Bierbrauer 1882. 236; Ind.-Bl. 20. 213.)

**Über Obstweinbereitung**, von J. NESSLER. Faules Obst ist besonders dann sorgfältig zu entfernen, wenn ein für den Handel bestimmter Obstwein dargestellt werden soll. Faulende Stoffe verursachen oft, daß der Obstwein einen unangenehmen Beigeschmack annimmt und später trüb wird. Bei harten Obstsorten empfiehlt es sich, das Obst einige Zeit liegen zu lassen; es wird weicher, läßt sich vollkommen zerkleinern und besser auspressen. Eisen ist soviel als möglich fern zu halten (eiserne Trottheete schaden, wenn sie rein gehalten werden, meist nichts). Besonders ist darauf zu achten, daß nicht etwa Nägel in die zerstampfte Masse gelangen, oder eine Schaufel oder sonst ein eiserner Gegenstand darin stehen bleibt. Die Schraube am Fafsthürchen, wenn eine solche vorhanden ist, ist sorgfältig zu trocknen und dann gut mit Unschlitt zu decken. Gelangt Eisen in den Most, so wird er später grün, grau oder schwarz. Durch gutes Zerkleinern, am besten Zerquetschen, erhält man mehr und besseren Obstwein. Manche mechanische Mühlen, welche das Obst nur in Stücke zerreißen, sind nicht geeignet. Bei sorgfältiger Behandlung sind die Tröge mit Mahlsteinen vielen im Handel vorkommenden Mahl- oder Quetschmühlen vorzuziehen. Bei gutem Obst empfiehlt es sich, die zerstampfte Masse vor dem Kelnern ein bis zwei Tage stehen zu lassen, dieselbe aber oft gut durcheinander zu schaffen und jeweils wieder zuzudecken, um die Luft abzuhalten. Wenn man Wasser zusetzen will, ist es am besten, dasselbe mit den ausgepreßten Trestrern zu mischen, die Mischung 24 Stunden stehen zu lassen und dann wieder abzupressen. Für jeden Hektoliter Wasser, den man verwendet, muß man dem Most etwa 20 Pfd. Rohr- oder Rübenzucker zusetzen, wenn man ein haltbares gutes Getränk haben will. Es ist viel besser, vor der Gärung Zucker, als später Branntwein oder Spirit zuzusetzen. Der Zucker geht bei der Gärung in Weingeist über.

Wenn der Most nach einigen Tagen nicht recht gärt, so werfe man in das Faß auf den Hektoliter einen halben Kübel voll zerstampfter, recht guter Äpfel oder Birnen und lasse dieselben mit vergären. Wenn das Faß beim ersten Kelnern nicht ganz voll wird, so muß man um so sorgfältiger die Luft abhalten. Es kann dies durch Kuhnehüter, Gärrichter oder durch Auflegen eines mit Sand gefüllten Säckchens geschehen. Kann innerhalb der nächsten zehn bis zwölf Tage frischer Most nachgefüllt werden, so ist wenig Gefahr vorhanden, daß sich Essigsäure bildet, weil bei obigem Abschlufs die beim Gären entstehende Kohlensäure auf dem Most bleibt und die Luft abhält. Den Most ohne Nachfüllen von neuem Most länger als die angegebene Zeit in einem nur teilweise gefüllten Faß zu lassen, ist gewagt, da sich dann leicht Essigsäure bildet.

Sobald die Hauptgärung nachläßt, und die größte Menge der Hefe sich abgesetzt hat, läßt man den Most in ein gut gereinigtes, schwach mit Schwefel (eine Schnitte auf 10–12 hl) eingebranntes Faß ab. Beginnt der Most nach einiger Zeit nicht wieder zu gären, so setzt man dem Hektoliter 2 Pfd. guten Zucker zu. Die Fässer sind soviel als möglich voll zu halten und

nach beendeter Gärung gut zuzuspunden. Lange Spunden, von welchen der untere Teil auch bei einiger Abnahme des Mostes noch in diesen reicht, sind besser als kurze Spunden.

Will man aus wenig Obst für den Hausgebrauch viel Most machen, so verfährt man auf folgende Weise: Das gut gemahlene und zerquetschte Obst (z. B. 2 Ctr.) wird mit Zuckerwasser (1 hl mit 30 Pfd. Zucker) gemischt, unter öfterem Durcharbeiten und Wiedezudecken vier Tage stehen gelassen und dann gekeltert. Die Trester werden jetzt wieder mit Wasser (50 l) gemischt, zwei Tage stehen gelassen und wieder gekeltert. Die Flüssigkeiten werden gemischt und weiter behandelt wie anderer Most. Daß diese, sowie jede andere mit Wasser gemischte Flüssigkeit nicht als Obstwein verkauft werden darf, versteht sich von selbst.

Um schäumenden Obstwein zu machen, behandelt man den Most wie oben angegeben ist. Sobald er vergoren und klar ist, füllt man ihn in Flaschen, setzt Zucker zu und läßt sie liegen. Wichtig ist es, daß man die richtige Menge Zucker verwendet; nimmt man zu wenig, so schäumt der Wein nicht stark, nimmt man zu viel, so wird die Nachgärung so stark, daß viele Flaschen zerbrechen, was gewöhnlich auch geschieht, wenn man unvergorenen Most in Flaschen füllt. In die gewöhnlichen Champagnerflaschen kann man je 10 g Zucker zusetzen. Am besten verfährt man in folgender Weise: Man löst 400 g Zucker in soviel Wasser auf, daß die Lösung 1 l beträgt. In jede Flasche Most gießt man 25 ccm ( $\frac{1}{4}$  Deciliter oder ein gewöhnliches Brantwein-gläschen voll) dieser Zuckerlösung. Zur Darstellung von schäumendem Obstwein ist nur Most, der wenig Säure enthält, zu verwenden. (Ind.-Bl. 20. 188—89.)

**Über Kohlenwasserstoffe des Torfes**, von E. DURIN. Durch Destillation des Torfes aus dem Aventhale (Finistère) mit überhitztem Wasserdampfe im luftverdünnten Raume hat Vf. eine weiße, paraffinartige Masse gewonnen, welche die Reaktionen von Fettsäuren zeigte. Eine ähnliche Masse wird durch Ausziehen von Torf bildenden Moosen mit Äther erhalten; sie bildet sich daher nicht erst bei der Umwandlung der Torfmoose zu Torf. Vf. giebt ihr die Formel  $C_{47}H_{47}O_2$ , resp.  $C_{47}H_{54}O_2$ . (C. r. 96. 652; Pol. Journ. 248. 391.)

**Herstellung eines grünen Überzuges auf Zinkgegenständen**, von C. PUSCHER. Um Zinkgegenstände mit einem dauerhaften, hell- bis dunkelgrünen, emailartigen, glänzenden Überzuge zu versehen, löst Vf. 50 g unterschwefligsaures Natrium in 500 g kochendem Wasser und läßt unter Umrühren 25 g Schwefelsäure einfließen. In die von dem sich abscheidenden Schwefel abgeglichene heiße Lösung legt er nun klein geschnittene Zinkbleche u. dgl., welche bald einen hellgrünen, sehr glänzenden Überzug von Schwefelzink annehmen. Durch wiederholtes längeres Verweilen in diesem 65 bis 85° heißem Bade wird der Überzug stärker, glänzender und tiefergrauer von Farbe. Die Zinkgegenstände werden dann mit Wasser abgewaschen und getrocknet.

Durch Eintauchen in mit drei Teilen Wasser verdünnte Salzsäure und rasches Abspülen mit Wasser verlieren diese emailartigen Überzüge unter Schwefelwasserstoffentwicklung ihren Glanz und werden auch heller in Farbe. Beizt man das Blech mittels Schwamm nur an einzelnen Stellen mit Salzsäure und läßt nach dem Abspülen sofort eine angesäuerte Lösung von schwefelsaurem Kupfer einfließen, so wird ein schwarzem Marmor ähnlicher Überzug erhalten, welcher durch einen Kopalanstrich geschützt werden muß.

Um ein mehr bräunliches Grau zu erhalten, versetzt man die erste Lösung mit 15 g Chromalaun und 15 g unterschwefligsaurem Natrium. (Kunst u. Gewerbe 1883. 230; Pol. Journ. 248. 390—91.)

**Über Stalsfurter Kalisalzfabrikation**, von FRANK. Der schichtweise mit unwertigen Salzen (Kieserit und unreinem Steinsalze) vorkommende Carnallit,  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , wird hauptsächlich auf Chlorkalium benutzt und nach in der Grube vorgenommener Handscheidung mit durchschnittlich 16 p. c. Chlorkalium an die Fabriken abgegeben, wo derselbe durch Behandlung mit Wasser oder Chlormagnesiumlauge von dem schwerer löslichen Steinsalze und dem nahezu unlöslichen Kieserit getrennt und die Lauge nach dem Eindampfen zur Krystallisation auf Chlorkalium gebracht wird. Nach dem Zerkleinern im Steinbrecher, wobei sich die minderwertigen Begleiter von dem leichter zertrümmerbaren Carnallit schon scheiden, und dem Mahlen des Rohsalzes wird dasselbe besser mit Paternosterwerk — wegen besserer Verteilung — als mit einem Aufzuge in die Lösekessel geschafft, an deren schrägem Boden Dampf durch perforierte, spiralförmig gewundene Röhren zugeführt wird, wobei die erhitzte Lauge durch ein centrales Rohr emporsteigt und durch fortwährendes Überfließen und Umspülen der Salzstücke auf einem Siebboden sich rasch anreichert. (Bei Anwendung von Chlormagnesiumlauge statt Wassers muß das Gut feiner gemahlen werden, und es lassen sich Rührvorrichtungen mit Vorteil benutzen.) Die hinreichend konzentrierte Lauge wird entweder direkt oder nach vorherigem Klären in Krystallisationsgefäße geschafft, in letzterem Falle durch Abziehen des Klären mittels eines an der inneren Gefäßwand befestigten, knieförmigen und um seinen horizontalen Scheitel in einer Stopfbüchse drehbaren Rohres, dessen senkrechten Schenkel man der fortschreitenden Klärung



entsprechend neigt. Man hat in ihrem Effekte gleichwirkende kleinere Krystallisiergefäße ( $3 \times 1,5 \times 0,75$  m) oder größere ( $13 \times 3 \times 2,5$  m).

Die Mutterlauge giebt bei weiterem Eindampfen und Krystallisierenlassen noch wertvolle Produkte, wobei sich während des Eindampfens Kochsalz und schwefelsaure Magnesia in der mit Dampf geheizten Siedepfanne ausscheiden. Die auskrystallisierten Kalisalze werden teils in Flammöfen, teils auf gußeisernen von Dampf durchströmten Tischen getrocknet, auf denen ein Rühr- und Schabewerk rotiert. Das Centrifugieren hat sich nicht als ökonomisch vorteilhaft bewährt. Zum Heben der klaren Laugen dienen gute Kolbenpumpen mit Rotgulfedern als Liderung, für schlammige Laugen Pulsometer und rotierende Pumpen.

Neuerdings ist ein in ökonomischer Beziehung vorteilhafteres Verfahren zur Verdampfung der Kalisalze in Anwendung gebracht, welches drei Stadien des Prozesses erheischt, nämlich: Vorwärmen der frischen Lauge durch den abgehenden Dampf der Verdampfungsapparate; Vorverdampfen durch direktes Feuer in geschlossenen Kesseln bis zu einer Konzentration, bei welcher noch keine schwer löslichen Salze ausfallen, Fertigverdampfen im Vakuumapparat durch getrockneten, resp. überhitzten Dampf, wobei Ausscheidung schwer löslicher Salze erfolgt. Mittels des WÜSTENHAGEN'schen Apparates (Skizze in der Quelle) lassen sich mit 1 hl Kohle 220—230 kg Wasser aus der Lauge verdampfen, und gewinnt man noch Dampf zum Betrieb der Luft- und Wasserpumpen am Kondensator; die alten Dreirohrpfannen dagegen verdampfen mit 1 hl Kohle nur 105—120 kg Wasser. Weitere Vorteile außer Brennstoffersparung sind bei dem neuen Systeme noch: wesentliche Verringerung der Reparaturen und Betriebsstörungen, sowie Vermeidung schwerer Unglücksfälle durch Verbrühen bei den geschlossenen Apparaten. (Wochenschr. d. Ver. d. Ingen. 1883. No. 13; B. H. Z. 42. 323.)

**Widerstandsfähigkeit von Eisen und Stahl gegen Korrosion**, von J. FARQUHARSON. Vf. hat Versuche gemacht, welche den Zweck hatten, die relative Korrosion des Eisens und Stahles festzustellen und die zerstörende Wirkung auf dieselben, wenn sie mit einander verbunden in Seewasser eingetaucht werden. Es wurden Eisen- und Stahlplatten von gleicher Form mit einer Gesamtoberfläche von 48 Quadratfuß angewandt. Nachdem der anhaftende Glühspan vollständig mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure entfernt war, wurden sie einzeln gewogen, markiert und in einem kalibrierten hölzernen Rahmen mit einander parallel und 1 Zoll voneinander entfernt, Eisen und Stahl alternierend, eingehängt. Das erste, dritte und fünfte Paar wurde oben durch Eisenbänder mit einander verbunden; das zweite, vierte und sechste Paar wurde unverbunden gelassen und somit jede dieser Platten allein der gewöhnlichen Einwirkung der Korrosion ausgesetzt, als wenn kein anderes Metall vorhanden wäre. Die ganze, so geordnete Reihe wurde in dem Hafen von Portsmouth versenkt und sechs Monate lang unberührt gelassen, dann herausgenommen und wieder gewogen. Die Platten zeigten einen Verlust von:

|       |                     | Unzen | Gran | (g)       |
|-------|---------------------|-------|------|-----------|
| Stahl | verbunden . . . . . | 0     | 427  | (27,658)  |
|       |                     | 7     | 417  | (225,379) |
| Eisen | . . . . .           | 3     | 340  | (107,038) |
|       |                     | 3     | 327  | (106,196) |
| Stahl | verbunden . . . . . | 0     | 297  | (19,238)  |
|       |                     | 7     | 77   | (203,356) |
| Eisen | . . . . .           | 4     | 0    | (113,353) |
|       |                     | 3     | 190  | (97,322)  |
| Stahl | verbunden . . . . . | 2     | 337  | (78,505)  |
|       |                     | 6     | 0    | (170,030) |
| Eisen | . . . . .           | 4     | 157  | (123,523) |
|       |                     | 4     | 57   | (117,046) |

Aus obigem ersieht man, daß die drei mit Stahl verbundenen Eisenplatten 21 Unzen 57 Gran (598,9 g) verloren haben; ferner, daß die drei gleichen unverbundenen Eisenplatten nur 11 Unzen 137 Gran (329,918 g) verloren haben. Die Platten waren von gleicher Form und alle von demselben Stücke abgeschnitten. Der Effekt an der Verbindung von Eisen mit dem Stahle erwies sich als fast der doppelte Gewichtsverlust. Der Beweis, daß der größere Verlust nicht von irgend einem Stoffe in den Platten selbst abhängig ist, ist klar und deutlich, wenn man die verbundenen und unverbundenen Stahlplatten mit einander vergleicht, wie folgt: die drei mit Eisen verbundenen Platten verloren nur 4 Unzen 187 Gran (125,466 g); die drei unverbundenen verloren 12 Unzen 60 Gran (343,947 g) oder nahezu dreimal soviel, als die elektrisch durch Eisen geschützten Platten. (The Engineering and Mining Journal; B.- u. H.-Ztg. 42. 129.)

**Neues Verfahren zum Kopieren von Drucksachen**, von H. MIKOWETZ und Co. in Wien. Das zu kopierende Original wird zuerst mit einer Flüssigkeit, die das Weichmachen

der getrockneten Druckerschwärze bewirkt, reichlich benetzt. Diese Netzflüssigkeit besteht aus möglichst starkem Spiritus, welcher durch gemeinschaftliche Destillation und Kondensation mit einem beliebigen ätherischen Öle, als Fenchel-, Kümmel-, Wachholder-, Spick-, Rosenöl etc., je nach dem Grade seiner Absorptionstätigkeit ungefähr 20 p. c. dieser Öle bis zur Sättigung in sich aufgenommen hat. Nach dem Netzen trocknet man mittels Löschpapiere das Original so weit, daß keine nassen Flecke auf demselben sichtbar bleiben; dann wird es auf eine harte glatte Fläche gelegt und mit einem eigenartig präparierten Papiere bedeckt, welches mittels eines Falzbeines auf das untenliegende Original gleichmäßig, je nach dem Alter desselben, schwächer oder kräftiger angetrieben wird. Hierdurch heften sich die durch das Lösungsmittel erweichten Schwärzpartikelchen an das auf dem aufliegenden Papiere befindliche Präparat derartig an, daß sich beim Loslösen das korrekte Spiegelbild des Originals auf dem präparierten Papiere befindet. Dieses Spiegelbild des Originals kann nun, selbst noch nach Jahren, auf ein anderes Papier oder auf Holz derart übertragen werden, daß man das präparierte Papier mit dem Spiegelbilde darauf legt und gleichfalls mit dem Falzbeine gleichmäßig abreibt, wodurch sich eine korrekte positive Kopie (nicht Spiegelbild) des Originals auf der Unterlage bildet. Das Präparat, welches sich auf dem erwähnten präparierten Papiere befindet, besteht aus 20 Tln. Paraffin, gemischt mit 1 Tl. reinen weißen Wachses. Auf dieses beachtenswerte Kopierverfahren wurde Patent nachgesucht. (Lithographia 1883. Nr. 8; Pol. Notizbl. 88. 218.)

**Bestimmung der Klebkraft des Leimes**, von WEIDENBUSCH. Zur approximativen Wertschätzung eines Leimes erweist sich eine mechanische Prüfungsmethode äußerst brauchbar. Zu diesem behufe gießt man prismatische Gipsstängelchen im Verhältnisse von 5 g Gips zu 25 cm Wasser. Sie besitzen eine Länge von 9,2 cm, einen Querdurchschnitt von 4 mm und wiegen je 1,7 g. Von den vorhandenen Leimsorten werden Leimlösungen im Verhältnisse von 1 g Leim zu 25 cm Wasser hergestellt und in diese dann die Gipsstängelchen durch einen Zeitraum von 5 Minuten hineingelegt. Nachdem sie lufttrocken geworden, werden sie auf einen in horizontaler Lage befestigten Eisenring so gelegt, daß sie gewissermaßen einen Durchmesser desselben darstellen; nun wird ein Schälchen in der Mitte der Stängelchen aufgehängt und so lange Gewichte in dasselbe gelegt, bis das Stängelchen mitten durchbricht. Je mehr man das Schälchen belasten kann, um so größer ist dann die Bindekraft des Leimes. (Fachz. f. Warenkunde; Ind.-Bl. 20. 231.)

---

**Inhalt:** Bartoli, A. und H. Papasogli, Bildung des Honigsteines 568. — Bornträger, H., Gewinnung von Selen im großen 572. — Brush, G. J., und S. L. Penfield, Scovillit 567. — Bubnow, N. A., Künstl. Magenverdauung und Fäulnis mit Pankreas 563. — Dubois, R., Konservierende Wirkung von Äther- und Chloroformdämpfen 566. — Durin, E., Kohlenwasserstoffe des Torfes 574. — Fallières, E., Maßanalytische Bestimm. des Schwefelkohlenstoffes in den Sulfocarbonaten 570. — Farquharson, J., Widerstandsfähigkeit von Eisen und Stahl gegen Korrosion 575. — Fort, J. A., Physiologische Wirkung des Kaffees 564. — Frank, Stafurter Kalisalzfabrikation 574. — Friedel, C., und Sarasin, Künstliche Darst. von Albit 568. — Garnier, L., Hydrotimetrie 570. — Gorgeu, Al., Künstl. Hausmannit 567; Künstl. Darst. von Schwerspat, Cölestin und Anhydrit 568. — Guimaraes, Physiolog. Wirkung des Kaffees 565. — Hager, H., Neues Reagens auf Ammoniakgas 569. — Hall, F. P., Einwirk. von organ. Säuren auf Blei und Zinn 567. — Hammerschmidt, Fr., Künstl. Umänderung von Gips und Anhydrit 567. — Hoppe-Seyler, G., Physiol. Verh. der o-Nitrophenylpropionsäure 561. — Husson, C., Über die Gewürze, besonders Salz und Essig 562. — Kalecsinszky, A., Mineralwasser von Rosenau 569. — Kayser, R., Antimon in gefärbten Geweben 566; Gefälschtes Safranpulver 566. — Lefort, J., Mineralwasser von Heucheloup 569. — Lyte, F. M., Eabrikation von Bleisuperoxyd 572. — Mallet, J. W., Bestimmung der organischen Substanz im Trinkwasser 570. — Meunier, St., Bauxit und Brauneisenstein 568. — Mikowetz, H., u. Co. in Wien, Neues Verfahren zum Kopieren von Drucksachen 575. — Moritz, E. R., u. A. Hartley, Zusammensetzung der Biertrüber 573. — Munk, J., Synthese von neutralem Fett aus Fettsäuren im Tierkörper 562. — Nawratil, A., Helenit 568. — Nessler, J., Obstweinbereitung 573. — Puscher, C., Grüner Überzug auf Zinkgegenstände 574. — Regnaud, J., und E. Villejean, Methylenchlorid 567. — Salkowski, E., Harnstoffbildung 561. — Salkowski, E. und H., Aromatische Säuren aus Elweiß im Tierkörper 561. — Scheube, B., Nahrung der Japaner 564. — Schiffer, J., Verh. des Sarkosins im tier. Organismus 566. — Schotten, C., Verh. des Tyrosins und der aromatischen Oxydsäuren im Organismus 561. — Schulz, H., Antiseptische Wirkung des Nickelchlorürs 566. — Weidenbusch, Bestimm. der Klebkraft des Leimes 576. — Wolfbauer, J. F., Wasser der Donau vor Wien 569.

---

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

---

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

---

Hierzu eine litterarische Beilage von J. Springer in Berlin.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Überblick.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

## REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**W. Ramsay**, *Prioritätsreklamation in bezug auf eine Mitteilung von Jamin: „Über den kritischen Punkt der kondensierbaren Gase“* (S. 449). Der Vf. zeigt, daß er die in der genannten Abhandlung ausgesprochenen Ansichten bereits im Jahre 1880 (in den Proc. of the Roy. Soc. 30.) mitgeteilt habe.

JAMIN erklärt, daß man den kritischen Punkt einer Flüssigkeit nicht mehr als diejenige Temperatur betrachten dürfe, bei welcher sich jene unabhängig von einer Vermehrung des Druckes vollständig in Gas verwandelt, sondern vielmehr als den Punkt, bei welchem das spez. Gewicht infolge der Temperaturerhöhung gleich dem des mit ihr in Berührung befindlichen Gases wird. Er fügt hinzu, daß dann die Flüssigkeit und das Gas sich mischen, und daß sich dabei eine Wolke bildet, veranlaßt durch Flüssigkeitströpfchen, welche leichter sind, als das Gas. JAMIN sagt ferner, daß es möglich ist, ein Gas durch den Druck allein zu verflüssigen, wie hoch auch die Temperatur sei. Er stützt sich hierbei auf einen Versuch von CALLETET, welcher, nachdem er ein Gemenge von Kohlensäure und Luft bis zur Verflüssigung der ersteren komprimiert habe, durch Vermehrung des Druckes den Meniscus verschwinden sah, ohne irgend eine Temperaturveränderung.

Der Vf. hat in der genannten Abhandlung vom Jahre 1880 folgendes entwickelt:

1. Der kritische Punkt ist der Punkt, bei welchem die Flüssigkeit infolge ihrer Expansion, und das Gas infolge seiner Kontraktion das gleiche spezifische Gewicht erlangen und infolgedessen sich mischen.

2. Die Flüssigkeit, die sich durch Abkühlen rascher zusammenzieht als das Gas, trennt sich von letzterem unter Bildung einer Wolke in der ganzen Ausdehnung der Röhre und sammelt sich im unteren Teile derselben an. Der Amylalkohol verwandelt sich beim Erhitzen in der Nähe seines kritischen Punktes in Tröpfchen, welche langsam in den oberen Teil der Röhre steigen und infolgedessen ein geringeres spezifisches Gewicht haben müssen, als das Gas. Da dem Vf. die Versuche bekannt waren, welche NOEL HARTLEY mit der in Quarzhöhlen enthaltenen Flüssigkeit angestellt hat, so fragte er brieflich bei demselben an, ob er nicht eine Erscheinung ähnlicher Art beobachtet habe. Die Antwort lautete zustimmend.

3. Wenn die aus den obigen Versuchen abgeleiteten Deduktionen korrekt sind, so folgt, daß diejenige Form der Materie, die wir Gas nennen, durch den Druck allein in eine Flüssigkeit muß verwandelt werden können. Aber der Meniscus wird niemals sichtbar sein, weil die Transformation allmählich ist. Um ihn sichtbar zu machen, muß man sich erinnern, daß die Flüssigkeiten unter gleichen Umständen in einem weit höheren Grade als die Gase die Eigenschaft besitzen, sich unter dem Einflusse der Wärme auszudehnen und durch Abkühlung zusammenzuziehen. Wenn man also die Temperatur so weit erniedrigt, daß die Flüssigkeit durch Kontraktion ein größeres spezifisches Gewicht erlangt, als das Gas, dann, aber auch nur dann, läßt sich der Meniscus beobachten.

4. Der Vf. zögert nicht, es auszusprechen, daß die Existenz einer Oberflächenspannung

nicht ein Beweis für die Existenz einer Flüssigkeit ist, und er findet ein schlagendes Argument zur Unterstützung dieser Ansicht in einem Versuche von CAILLETET (80. 145). Derselbe hat konstatiert, daß, während im unteren Teile seiner Röhre flüssige Kohlensäure und im oberen ein Gemenge von gasförmiger Kohlensäure und Luft war, die flüssige Kohlensäure sich mit der Luft unter einem Drucke von 130 Atmosphären mischte. Die Frage ist einfach die, ob das Gas flüssig, oder die Flüssigkeit Gas wurde, oder ob beide einen Zustand annahmen, der weder Flüssigkeit noch Gas ist.

Schließlich zitiert er den letzten Satz seiner Abhandlung:

„Die in dieser Abhandlung entwickelten Ansichten sind: 1. daß ein Gas als ein Körper betrachtet werden kann, dessen Moleküle aus einer geringen Zahl Atome bestehen; 2. daß eine Flüssigkeit ein Körper ist, der aus Aggregaten von gasförmigen Molekülen besteht, die zusammen ein komplexeres Molekül bilden, und 3. daß oberhalb des kritischen Punktes die Flüssigkeit vollständig als Gas existieren kann, wenn das Volum hinreichend groß ist, oder als Flüssigkeit, wenn das Volum genügend klein ist, oder endlich als ein Gemenge beider, wenn das Volum ein anderes ist. (C. r. 97. 448—50. [6.\*] August.)

**Ch. Truchot**, *Neue Methode zur Bestimmung der Grenze der Elektrolyse*. Bei seinen Untersuchungen über diesen Gegenstand ist BERTHELOT zur Aufstellung des folgenden Satzes gelangt: „Im allgemeinen tritt die Zersetzung eines Elektrolyten ein, sobald die auf thermischem Wege berechnete, geringst nötige Summe von Energien gegeben ist“ (82. 5). Dieses auf empirischem Wege aufgefundene Gesetz gestattet, aus den gebrauchten Elektrizitätsmengen die zur Zersetzung nötigen Wärmemengen zu berechnen. Hierdurch bietet sich ein Mittel zur Verifikation oder auch zur Bestimmung gewisser Bildungswärmen dar. Der Vf. hat zu diesem Zwecke eine Versuchsanordnung getroffen, welche gestattet, eine nach Belieben veränderliche elektromotorische Kraft längere Zeit konstant zu erhalten. Eine GRAMME'sche Maschine, welche, wie man weiß, einen Strom liefert, dessen Spannung nahezu mit der Tourenzahl wächst, wird durch einen Motor in Bewegung gesetzt, durch welchen man leicht die nötige Geschwindigkeit erzeugen kann. Der Vf. bedient sich eines kleinen Wassermotors, dessen Strom leicht derart zu regulieren ist, daß die Geschwindigkeit der GRAMME'schen Maschine dadurch innerhalb sehr weiter Grenzen verändert werden kann. Der Strom wird durch ein Voltmeter geleitet, dessen Elektroden aus Platinblech oder Retortenkohle, je nach der Natur des Elektrolyten, bestehen.

An beiden Enden des Voltameters ist durch eine Verzweigung ein Voltmeter eingeschaltet, dessen Spiralen aus Neusilberdraht einen Widerstand von mehr als 13000 Ohm besitzen. Dies dient zur Beobachtung der Potentialdifferenz zwischen den beiden Enden des Voltameters, wodurch die durch die Elektrolyse absorbierten Wärmemengen gemessen werden. Endlich ist noch ein Kommutator eingeschaltet, welcher gestattet, den Strom nur dann durch das Voltmeter gehen zu lassen, wenn man die Wirkung einer gegebenen elektromotorischen Kraft bestimmen will.

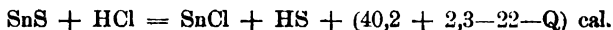
Indem der Vf. nach diesem Verfahren verschiedene Salze elektrolysierte, erhielt er Resultate, welche mit der Theorie nahezu übereinstimmten: so wurde z. B. angesäuertes Wasser durch 34,6 cal, Kaliumsulfat durch 50,1 cal, Kupfersulfat durch 28 cal zersetzt; ferner gestattet das Verfahren, die Zersetzung von Kalium-, Natrium- und Magnesiumsulfat in Säure und Base ohne Gasentwicklung bei 16 cal zu konstatieren. Die Lösungen waren in U-Röhren befindlich, in welche Platinelektroden tauchen. Nach Ablauf einiger Minuten fügte man der Flüssigkeit am negativen Pole einige Tropfen einer farblosen Phenolphthaleinlösung hinzu, welche sofort stark rot wurde. Dieselbe Lösung, zuvor durch eine Spur Ammoniak gerötet, entfärbte sich am positiven Pole. (C. r. 97. 92—93. [9.\*] Juli.)

**L. T. Thorne**, *Apparat zur fraktionierten Destillation unter vermindertem Drucke*. (Journ. Chem. Soc. 43. 301—3. Juni; C.-Bl. 1883. 327.)

## 2. Allgemeine Chemie.

**E. Maumené**, *Über die Schmelzbarkeit der Salze*. (C. r. 97. 45—48. [2.\*] Juli.)

**A. Ditte**, *Über die Einwirkung von Salzsäure auf Zinnchlorür*. I. *Wasserfreies Sulfür und Säureanhydrid*. Trocknes Salzsäuregas greift das krytallisierte Zinnsulfür bei gewöhnlicher Temperatur nicht an, wenn man aber erhitzt, so beginnt die Reaktion: Es bildet sich Schwefelwasserstoff und Zinnchlorür, und die Zersetzung erfolgt um so rascher, je höher die Temperatur ist:



Zum Eintritte dieser Reaktion genügt es, daß die Bildungswärme des Zinnsulfürs kleiner als 20,5 cal sei, was jedenfalls der Fall ist.

## II. Wasserfreies Sulfür und schweflige Säure. Wenn man die Reaktion:



ins Auge faßt, so sieht man, daß sie selbst mit sehr verdünnter Säure möglich ist, wenn die Wärmemenge  $Q$  kleiner als 5,3 cal ist. Deshalb kann bei gewöhnlicher Temperatur die wässerige Salzsäure das krystallisierte Zinnsulfür angreifen, aber der Dissoziationsgrad der Säure spielt dabei eine große Rolle. BERTHELOT (*Mécan. chim.* 2. 149. 153. 505) hat gezeigt, daß Lösungen, welche nur beständige Hydrate, und andererseits solche, welche außerdem noch dissociierbare Hydrate der Chlorwasserstoffsäure enthalten, ein verschiedenes Verhalten zeigen, indem die letzteren mitunter umgekehrte Wirkungen hervorbringen, als die ersteren.

Die Erscheinungen, welche man beim Zinnsulfür beobachtet, haben einige Analogie mit den von BERTHELOT beim Bleiglanz beobachteten (l. c. 2. 562—564). Der Angriff dieses Sulfürs durch verdünnte Säure in der Kälte beginnt schon, wenn die Lösung 83 g Säure in 1000 g Wasser enthält, eine Lösung, welche weit verdünnter ist, als diejenige, welche Säureanhydrid zu enthalten beginnt. Bei überschüssigem Sulfür bildet sich Zinnchlorür und Schwefelwasserstoff, und bald stellt sich ein Gleichgewicht her, dessen Bedingungen hinreichend verwickelt sind, um hier untersucht zu werden.

1. Wenn man einen Strom Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Zinnchlorür leitet, so besitzt der hierbei entstehende Niederschlag nicht immer das gleiche Aussehen. Mitunter bildet er braunrote, glimmerartig glänzende Blättchen. Dies ist namentlich der Fall, wenn die Lösung des Zinnchlorürs gesättigt war. Diese Schüppchen sind nicht Zinnsulfür, sondern ein Chlorosulfid, welches durch überschüssigen Schwefelwasserstoff, sowie auch durch Wasser zersetzt wird. Es ist wahrscheinlich, daß die Bildungswärme dieses Körpers zwischen der des Chlorürs und des Sulfürs liegt; der Grad der Zersetzung durch Wasser kommt bei der Herstellung des Gleichgewichtes mit in betracht.

2. Wenn man Salzsäure mit überschüssigem Zinnsulfür zusammenbringt, oder wenn man einen Strom Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Zinnchlorür leitet, so ist der Vorgang derselbe, als wenn man z. B. Bleisulfat auf Salzsäure einwirken läßt; nach einiger Zeit stellt sich innerhalb der Flüssigkeit das Gleichgewicht her: man findet bei jeder Temperatur gewisse Mengen von Schwefelsäure und Salzsäure, welche fähig sind, sich gegenüber dem Bleichlorid und Bleisulfat das Gleichgewicht zu halten. In dem obigen Falle tritt das gleiche in bezug auf Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff ein, welche sich gegenüber dem Zinnchlorür und dem Zinnsulfür das Gleichgewicht halten. Wenn man anstatt der beiden Säuren die Mengen der Salzsäure und des Zinnchlorürs, welche sich innerhalb der Flüssigkeit das Gleichgewicht halten, ins Auge faßt, so findet man, daß für jede Menge Salzsäure zwei voneinander sehr verschiedene Mengen Chlorür möglich sind. Dies erklärt sich, besonders für den Anfangszustand, wenn man erwägt, daß die Löslichkeit des Schwefelwasserstoffes in einer Flüssigkeit um so geringer wird, je mehr der Gehalt derselben an Chlorür steigt. Einerseits greift eine verdünnte Lösung von Salzsäure das Zinnsulfür wenig an, wobei sich etwas Schwefelwasserstoff bildet, welcher sich in der Flüssigkeit löst, ohne dieselbe zu sättigen, und zugleich entsteht eine entsprechende kleine Menge Zinnchlorür. Wenn man andererseits einen Strom Schwefelwasserstoff in eine gesättigte Lösung von Zinnchlorür leitet, so ist das Gas darin fast unlöslich; es bildet sich Zinnsulfür und zugleich eine kleine Menge Salzsäure, welche fähig ist, den Schwefelwasserstoff zu equilibrieren; allein es bleibt eine große Menge des Chlorürs unangegriffen. Wenn man beide Versuche so ausführt, daß die Menge des freien Schwefelwasserstoffes die gleiche ist, so müssen auch die entsprechenden Salzsäuremengen dieselben sein, aber die Mengen des Chlorürs, welche die Flüssigkeiten in beiden Fällen enthalten, werden sehr verschieden sein. Man sieht, daß bei der Herstellung des Gleichgewichtes dieses Chlorür eine bedeutende und fast mechanische Rolle spielt, indem es die Löslichkeit des Schwefelwasserstoffes um so mehr verringert, je mehr seine eigene Menge in der Flüssigkeit steigt.

3. Es bleibt noch zu untersuchen, ob sich in konzentrierten sauren Lösungen ein Chlorhydrat des Zinnchlorürs bilden kann, welches sich durch Schwefelwasserstoff nicht vielleicht ebenso zersetzen könnte, wie das Chlorür. Leitet man einen Strom Chlorwasserstoff über krystallisiertes  $\text{SnCl}_2\text{H}_2\text{O}$ , so schmelzen die Krystalle und geben eine saure Lösung von Zinnchlorür und einem neuen Hydrate,  $\text{SnCl}_2\text{H}_2\text{O}$ . Dieses bildet sich auch, wenn man in eine gesättigte Lösung von Chlorwasserstoff und Zinnchlorür Krystalle des Hydrates  $\text{SnCl}_2\text{H}_2\text{O}$  einträgt; die letzteren bedecken sich mit dem Hydrate  $\text{SnCl}_2\text{H}_2\text{O}$ , da die Bildungswärme der dissociierbaren Hydrate des Chlorwasserstoffes bedeutend größer ist, als die Wärmemenge, welche sich entwickelt, wenn sich  $\text{SnCl}_2\text{H}_2\text{O}$  mit einem zweiten Äquivalente Wasser verbindet, deshalb existiert bei gewöhnlicher Temperatur kein durch

Wasser zersetzbares Chlorhydrat des Zinnchlorürs, dessen Gegenwart die obigen Bedingungen des Gleichgewichtes komplizieren könnte.

4. Endlich spielt die Temperatur bei dieser Reaktion eine große Rolle. Eine Säure, welche in der Kälte auf Zinnsulfür ohne Einwirkung ist, greift dieses in der Wärme an, und da der Schwefelwasserstoff mit steigender Temperatur immer weniger löslich wird, so erklärt sich der Einfluß der Temperatur hierdurch zur Genüge.

III. *Wasserhaltiges Sulfür und wässerige Säure.* Die Salzsäure greift in der Kälte das wasserhaltige Zinnsulfür an; die Reaktion geht rascher von statten, als beim wasserfreien Sulfür, und beginnt schon mit einer verdünnten Säure. In der That bildet sich schon Zinnchlorür mit einer Säure, welche nur 10 g Chlorwasserstoff im Liter enthält. Die Produkte, welche hierbei entstehen, sind dieselben, wie beim krystallisierten Sulfür, und das Gleichgewicht folgt analogen Bedingungen; auch hier beteiligen sich das Chlorosulfür und das Chlorür an der Reaktion, wie oben beschrieben. Sobald das Gleichgewicht eingetreten ist, genügt der Zusatz einer kleinen Menge Wasser, um es zu durchbrechen und innerhalb der klaren Flüssigkeit einen Niederschlag von regeneriertem Zinnsulfür zu erzeugen, welcher mitunter sofort, mitunter erst nach Verlauf einiger Minuten entsteht.

Das *Zinnseleniür* verhält sich dem Sulfür ganz analog; was das *Telluriür* betrifft, welches von trockenem Salzsäuregas in der Wärme angegriffen wird, so wird es durch wässerige, selbst konzentrierte Salzsäure nicht zersetzt. (C. r. 97. 42–45. [2.\*] Juli.)

**Ed. Jannetaz, Neel und Clermont,** Über die Krystallisation der Körper unter hohem Drucke. (Bull. Par. 40. 51–54.)

**Carl Rohrbach,** Über eine neue Flüssigkeit von hohem spezifischen Gewichte, hohem Brechungsindex und großer Dispersion. Eine Lösung von Bariumquecksilberjodid kann bei gewöhnlicher Temperatur ohne Schwierigkeit auf ein spezifisches Gewicht von 3,575–3,588 gebracht werden; sie stellt eine vollkommen klare, sehr stark lichtbrechende Flüssigkeit von gelber Farbe dar, welche sich beim Erhitzen beträchtlich dunkler färbt (wohl infolge einer eintretenden Dissociation), bei ca. 145° siedet und mit Wasserdämpfen rotes Quecksilberjodid abgibt, das sie übrigens heils auch im Überschuß zu lösen vermag. Behufs Darstellung ist folgendermaßen zu verfahren.

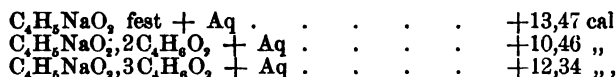
100 Tle. Jodbarium und ca. 130 Tle. Jodquecksilber (Hydrargyrum bijodatum rubrum des Handels) werden rasch abgewogen und in einem trocknen Kochfläschchen gut durch einander geschüttelt, dann setzt man ca. 20 ccm destilliertes Wasser zu und bringt das Ganze in ein schon vorher auf ca. 150–200° erhitztes Ölbad; dabei wird die rasche Auflösung der Materialien und Bildung des Doppelsalzes durch fortgesetztes Umrühren mit einem krückenförmig gebogenen Glasstabe, dessen oberes Ende man zwischen zwei Fingern dreht, möglichst beschleunigt. Wenn alles gelöst ist, läßt man noch kurze Zeit sieden, gießt die Flüssigkeit in eine Porzellanschale und dampft auf dem Wasserbade weiter ein, bis ein als Indikator eingelegter Epidotkrystall vom Sulzbachthale eben auf der Lösung zu schwimmen beginnt. Beim Erkalten scheidet sich eine kleine Quantität eines gelben Doppelsalzes aus, trotzdem aber nimmt das spez. Gewicht der Lösung infolge der Kontraktion bedeutend zu, so daß auf der kalten Flüssigkeit Topas schwimmt. Von dem ausgeschiedenen Doppelsalze trennt man dieselbe am besten, indem man sie mehrere Tage in einer verschlossenen Flasche stehen läßt, und dekantiert, oder man filtriert mittels Saugfilter und Platinkonus. Doch erscheint dies, namentlich wo es sich um größere Quantitäten handelt, wenig zweckmäßig, da das Filtrierpapier durch die Lösung eine lederähnliche Beschaffenheit erhält und sich dann nicht mehr dicht an das Glas des Trichters anlegt; sehr gut filtriert sich die Lösung dagegen durch Glaswolle.

Soll für mineralogische und petrographische Zwecke die Lösung auf eine bestimmte Dichtigkeit eingestellt werden, so ist auf folgendes Rücksicht zu nehmen. Beim Vermischen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur scheidet die Lösung Krystalle von rotem Quecksilberjodid aus, die kalt nicht wieder gelöst werden, die Einstellung muß daher durch langsamen Zusatz einer verdünnten Lösung geschehen, welche letztere man sich herstellt, indem man zu der fast bis zum Sieden erhitzten Lösung unter Umrühren tropfenweise Wasser zusetzt, oder besser, indem man in einem Glase über die konzentrierte Lösung vorsichtig eine Schicht Wasser bringt, worauf in einigen Stunden die Vermischung durch Diffusion ohne Ausscheidung vor sich geht. (WIED. Ann. 20. 169–75.)

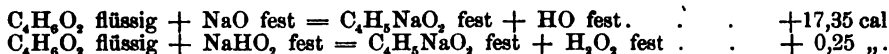
**De Forcrand,** Über die Alkoholate des Natriums. Man kennt drei Verbindungen des Natriums mit Alkohol, nämlich: 1. Das Alkoholat  $C_2H_5NaO$ ,  $3C_2H_5O$ , entdeckt von WANKLYN; farblose durchscheinende Nadeln, welche man von überschüssigem Alkohol durch Destillation im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur (+20°) trennt; 2. das Alkoholat  $C_2H_5NaO$ ,  $2C_2H_5O$  (Athernatron), beschrieben von GEUTHER und SCHEITZ, welches man nach demselben Verfahren, aber unter Erhitzung auf +70° erhält. Die Destillation im Vakuum muß mehrere Stunden lang fortgesetzt werden; 3. das Alkoholat  $C_2H_5NaO$ , welches entsteht, wenn man die vorhergehende Verbindung auf 200° in einem

Strome von trockenem Wasserstoffgas erhitzt. Alle drei Verbindungen sind an der Luft zerfließlich und durch Sauerstoff leicht veränderlich, wobei sie sich braun färben. Man kann sie indessen farblos erhalten, doch enthalten sie immer eine kleine Menge Natronhydrat ( $\frac{1}{15}$ — $\frac{1}{14}$  Äq.). Diese Verunreinigung wurde bei den Versuchen mit in Rechnung gezogen:

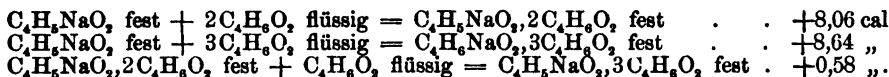
Die Lösung dieser drei Verbindungen in Wasser gab bei 20°:



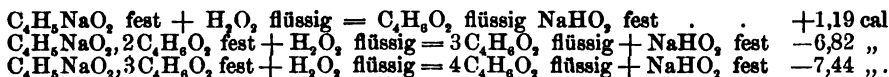
woraus sich folgende Bildungswärmen berechnen:



In der That ist die Bildungswärme des Natriumalkoholates, wie die des zweibasischen Natriumglykolates (+0,13) aus Natronhydrat fast gleich Null. Wasser und Alkohol spielen also gegenüber dem wasserfreien Natron eine fast gleiche Rolle. Die Bildungswärme des Alkoholates würde selbst negativ sein, wenn man die Reaktion auf flüssiges Wasser bezöge, um den Zustand mit dem des Alkohols vergleichbar zu machen. Das Gemenge mäßig konzentrierter Lösungen von Natron und Alkohol giebt dagegen eine Wärmeentwicklung, welche der exothermischen Bildung der Alkoholate mit mehreren Äquivalenten Alkohol zuzuschreiben ist. Denn es berechnet sich auf dieselbe Weise:



Ein beträchtlicher Teil dieser Wärmeentwicklung ist auf die Festwerdung des Alkohols zurückzuführen. Für die umgekehrten Reaktionen berechnet sich:



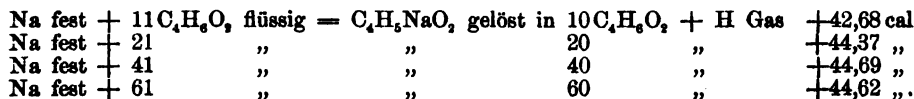
Überschüssiges Wasser zersetzt in umgekehrtem Sinne die Alkoholate wegen der Hydrationswärme der beiden Reaktionsprodukte, eine Hydratation, welche +17,78 cal oder selbst +19,78 cal verlangt, je nachdem es sich um  $3\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$ , oder  $4\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$ , handelt. Aus den vorhergehenden Daten berechnet sich:



ein Wert, dessen Höhe über dem vorigen den Vorteil erklärt, welchen die Anwendung von metallischem Natrium zur Darstellung des Natriumalkoholates darbietet. Er steht übrigens der Wärmemenge nahe, welche der Einwirkung von Wasser auf Natrium entspricht:



Der Vf. hat die Lösungswärme des Natriums in Alkohol direkt bestimmt unter Anwendung verschiedener Mengen von Alkohol. Der Versuch wurde in einem Glasgefäße, welches in das Wasser des Kalorimeters tauchte, ausgeführt. Die mit Alkoholdämpfen gesättigten Gase wurden durch ein schlangenförmiges Glasrohr geleitet, über Quecksilber aufgefangen und gemessen. Unter Berücksichtigung der Tension des Alkoholdampfes läßt sich das verbrauchte Natrium berechnen. Bei 1 Äq. Natrium und 7 Äq. Alkohol ist die Lösung vollständig, aber zu langsam, um gemessen werden zu können. Mit weniger als 7 Äq. Alkohol bleibt die Reaktion unvollkommen. Für größere Mengen Alkohol fand man:



Also bewirkt über  $11\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$ , der Zusatz von Alkohol nur noch eine neue Entwicklung von +2 cal; um die Maximaltemperatur zu erhalten, ist es daher angemessen, diese Alkoholmenge nicht zu überschreiten.

Hieraus läßt sich die Lösungswärme des wasserfreien Alkoholates  $\text{C}_4\text{H}_5\text{NaO}_2$ , in einem

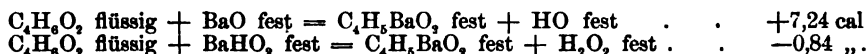
großen Überschusse von Alkohol berechnen; sie wird durch  $+44,69 - 32,13 = 12,56$  cal ausgedrückt. Diese Menge differiert wenig von der Lösungswärme des Natronhydrates  $\text{NaHO}$ , in überschüssigem Alkohol, nämlich  $+12,0$  cal.

Diese Resultate wurden noch dadurch vervollständigt, daß man alkoholische Lösungen von Natriumalkoholat von bekannter Zusammensetzung in Wasser löste. Hieraus ergab sich die Verdünnungswärme des Alkoholates durch Alkohol:

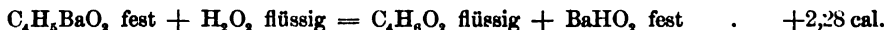
|                                         |                                                                   |   |   |   |      |         |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---|---|---|------|---------|
| $\text{C}_4\text{H}_5\text{NaO}$ , fest | und $5\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$ , flüssig (gesättigte Lösung) | . | . | + | 8,40 | cal     |
| "                                       | 7                                                                 | " | " | . | +    | 9,28 "  |
| "                                       | 12                                                                | " | " | . | +    | 9,58 "  |
| "                                       | 18                                                                | " | " | . | +    | 10,61 " |
| "                                       | 80                                                                | " | " | . | +    | 12,25 " |

Die Vergleichung dieser Zahlen zeigt, daß Wasser und Alkohol gegenüber dem Natron und dem Natrium fast nahezu dieselbe Rolle spielen. Dieser Umstand, verbunden mit dem Dissociationszustande der sekundären Hydrate und Alkoholate giebt von den Gleichgewichtszuständen Rechenschaft, die sich in Flüssigkeiten herstellen, welche zu gleicher Zeit Alkohol, Wasser und Natron enthalten. (C. r. 97. 108—11. [9.\*] Juli.)

**De Fororand, Über das Bariumalkoholat.** Dasselbe wurde nach dem Verfahren von BERTHELOT durch Einwirkung von wasserfreiem Baryt auf absoluten Alkohol dargestellt, um seine Bildungswärme zu bestimmen. Es zersetzt sich sehr leicht mit Wasser, selbst schon an feuchter Luft in Alkohol und Barythydrat. Diese Reaktion ist so empfindlich, daß es fast unmöglich ist, ein von Hydrat vollkommen freies Produkt zu erhalten. Bei verschiedenen Darstellungen mit reinem, wasserfreiem Baryt fand der Vf. konstant 68 bis 70 p. c.  $\text{BaO}$  statt 67,4 nach der Formel  $\text{C}_4\text{H}_5\text{BaO}$ , was die Gegenwart von  $\frac{1}{10} - \frac{1}{4}$  Äq. Bariumhydrat anzeigt. Die Verbindung wurde in überschüssigem Wasser gelöst und die Wärmemenge berechnet, indem man dabei eine kleine Menge Hydrat in betracht zog. Man fand  $+9,88$  cal für 1 Äq. bei  $+20^\circ$ . Da die Lösungswärme des Barythydrates und des Alkohols in Wasser bei  $20^\circ$  bekannt ist, so berechnet sich:



Die Wärmemenge, welche sich durch Einwirkung von Alkohol auf Baryt entwickelt, ist ungefähr ebenso groß, wie die, welche durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht, jedoch etwas kleiner. In der That giebt die umgekehrte Reaktion, bezogen auf die entsprechenden Körper, unter vergleichbaren Umständen:



Diese Zahlen genügen, um den allgemeinen Gang der Erscheinung zu erklären. Geht man von Alkohol und wasserfreiem Baryt aus, so findet eine exothermische Verbindung statt; wendet man dagegen Barythydrat an, so findet eine Wärmeabsorption von  $-2,28$  cal statt, um flüssiges Wasser zu bilden; dies ist also die umgekehrte Reaktion, welche eintreten muß, sobald man bei Gegenwart einer entsprechenden Menge Wasser ableitet, ein Resultat, welches durch den Versuch bestätigt wird.

Bei Gegenwart eines Überschusses von Alkohol muß man auch der Auflösung des Alkoholates in dem Alkohol und der Bildung von analogen sekundären Alkoholaten wie beim Natron Rechnung tragen. In der That entwickelt diese Auflösung bloß 6,25 cal für die Verhältnisse  $\text{C}_4\text{H}_5\text{BaO}_2 + 7\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$ , welche eine fast gesättigte Lösung geben; man erhält selbst 10,00 cal für eine größere Verdünnung. Demnach entwickelt:

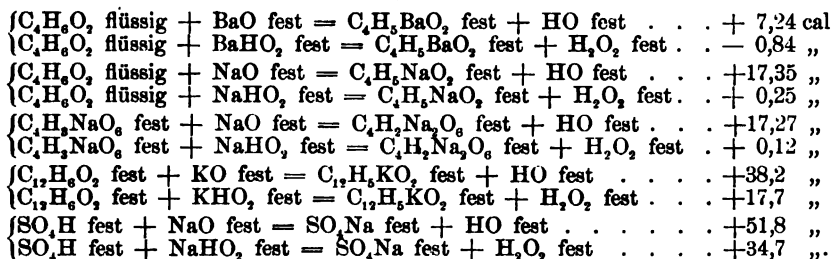


Die Fällung dieser alkoholischen Lösung von Bariumalkoholat durch eine Spur Wasser erklärt sich indes, wenn man der Dissociation der sekundären Hydrate und der Unlöslichkeit des Bariumhydrates Rechnung trägt. Infolge der Dissociation jener in Alkohol und Alkoholat,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{BaO}$ , innerhalb der Flüssigkeit selbst — eine Dissociation, welche ganz der der wasserhaltigen Salze in wässriger Lösung analog ist — existiert immer eine gewisse Menge der Verbindung  $\text{C}_4\text{H}_5\text{BaO}_2$ ; bei Gegenwart von Wasser verwandelt sich dieselbe in Hydrat, infolge der oben besprochenen exothermischen Reaktion ( $+2,3$  cal). Da dieses Hydrat unlöslich ist, so fällt es nieder. Infolge dessen befinden sich die sekundären Alkoholate nicht mehr im Gleichgewichte und erzeugen eine neue Menge des Alkoholates  $\text{C}_4\text{H}_5\text{BaO}$ , welche sich seinerseits wiederum in Hydrat umsetzt, sobald es



die nötige Menge Wasser findet und niederschlägt. Die Reaktion geht solange fort, bis alles in Freiheit gesetzte Wasser als Bariumhydrat beseitigt ist.

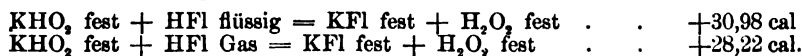
Vergleicht man die obigen Zahlen mit denen, welche für das Natriumalkoholat und für das zweibasische Natriumglykolat, sowie auch für die alkalischen Phenate oder die Salze der starken Säuren erhalten wurden, so findet man:



Diese Tabelle giebt eine genaue Vorstellung von der relativen Beständigkeit der Metallverbindungen mit verschiedenen Alkoholen und Säuren und von deren Zersetzung durch Wasser oder durch Säuren, vorausgesetzt, daß man dabei immer den sekundären Produkten: Hydrate, sekundäre Alkoholate, saure Salze, basische Salze etc. Rechnung trägt, deren Bildungswärme den Sinn der Reaktion umkehren und innerhalb einer Lösung einen Gleichgewichtszustand hervorbringen kann. (C. r. 97. 170—72. [16.\*] Juli.)

**Güntz, Bildungswärme der Kaliumfluoride.** Man kennt folgende Fluorverbindungen des Kaliums: das wasserfreie Fluorid, KFl, das Hydrat, KFl,4HO, und das Fluorhydrat, KFlHFl. Der Vf. hat die Bildungswärme dieser Verbindungen aus gasförmigem und flüssigem Fluorwasserstoffe und festem Kali bestimmt.

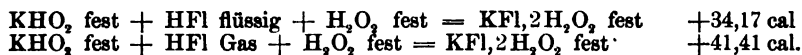
1. *Wasserfreies Kaliumfluorid.* Die Neutralisationswärme des Kali durch Fluorwasserstoff und die Lösungswärme des Kaliumfluorids sind bereits einerseits durch THOMSEN, andererseits durch FAVRE bestimmt worden. Des Vfs. Resultate stimmten hiermit überein. Er fand +16,12 cal für HFl verdünnt + KO verdünnt; für die Lösungswärme von KFl in 400H<sub>2</sub>O, +3,60 cal. Aus diesen Resultaten und den vom Vf. früher (S. 457) über die Fluorwasserstoffsäure erhaltenen läßt sich die Bildungswärme des wasserfreien Kaliumfluorids aus KHO, und HFl berechnen:



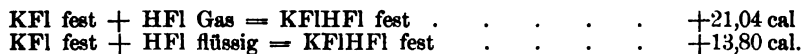
2. *Krystallisiertes Kaliumfluorid, KFl,4HO.* Die Lösungswärme desselben wurde gleich -1,03 cal gefunden. Bei der Hydratation des Fluorids mit flüssigem Wasser entwickeln sich also +1,03 + 3,6 = 4,63 cal:



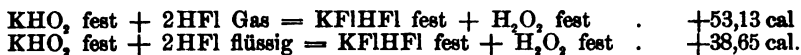
Mit 2H<sub>2</sub>O, fest würde man +1,8 cal erhalten. Aus diesen Daten läßt sich die Bildungswärme des wasserhaltigen Fluorids berechnen:



3. *Fluorhydrat.* Um die Bildungswärme desselben zu finden, wurde zu einem bekannten Gewichte gelöstem Kaliumfluorid (1 Äq. = 2 l) die äquivalente Menge Fluorwasserstoffsäure (1 Äq. = 2 l) hinzugefügt. Hierbei werden -0,37 cal absorbiert. Diese Zahl wurde durch Messung der Neutralisationswärme eines bekannten Gewichtes HFl (1 Äq. = 2 l) durch die Hälfte des äquivalenten Volums Kali (1 Äq. = 2 l) verifiziert. Man fand +15,67 cal; die Differenz +15,67 - 16,12 = -0,45 cal giebt die bei der Verbindung von KFl (gelöst) mit HFl (verdünnt) absorbierte Wärme. Die Thatsache dieser Absorption ist bereits von THOMSEN angegeben worden. Sie ist dem, was für das Kaliumdisulfat beobachtet worden ist, analog. Aber sowohl in dem Falle des Fluorhydrates als auch des Disulfates wird bei der Bildung eines sauren Salzes, getrennt von Wasser, Wärme entwickelt. In der That fand der Vf. für die Lösungswärme des Wasserstoffkaliumfluorides: -6,01 cal. Aus diesen Zahlen berechnet sich:



Man hat ferner:



Der Vf. beabsichtigt, weiter die Stabilität und den Dissociationszustand der beiden hier behandelten sekundären Verbindungen zu bestimmen. (C. r. 97. 256—58. [23.\*] Juli.)

### 3. Anorganische Chemie.

**S. Wroblewski**, Über die Dichte des flüssigen Sauerstoffes. Der Vf. berechnet als wahrscheinlichsten Wert 0,895. (C. r. 97. 166—68. [16.\*] Juli.)

**S. Wroblewski**, Über die kritische Temperatur und den kritischen Druck des Sauerstoffes. Komprimiert man Sauerstoff in einer senkrecht aufgestellten Glasröhre, deren oberes Ende nach unten umgebogen ist, so daß es in flüssiges Äthylens tauchen kann, und erzeugt dann oberhalb des letzteren mittels einer kräftigen Pumpe ein Vakuum, so wird die Temperatur in dem umgebogenen Teil der Röhre nicht dieselbe sein. Während der in das Äthylens eintauchende Teil die Temperatur des letzteren hat, muß oberhalb desselben die Temperatur zunehmen, und zwar nach einem gewissen Gesetze in dem Maße, wie man sich von dem Niveau der Flüssigkeit entfernt. Die Temperatur des flüssigen Äthylens hängt von dem Grade des Vakuums ab. Dasselbe mag so groß sein, daß die Verflüssigung des Sauerstoffes beginnt. Der Druck, welchen man beobachtet, wenn die ersten Spuren Flüssigkeit erscheinen, ist der Verflüssigungsdruck für die betreffende Temperatur. Der flüssige Sauerstoff sammelt sich am Boden des umgebogenen, abgekühlten Teiles der Röhre. Verfügt man über eine hinreichende Menge Sauerstoff, so daß man durch fortgesetzte Kompression die Menge des flüssigen Sauerstoffes vermehren und die des gasförmigen vermindern kann, so beobachtet man, daß in dem Maße, wie sich die Säule des flüssigen Sauerstoffes über das Niveau des Äthylens erhebt, der Druck zunimmt. Der Grund dieser Erscheinung ist leicht einzusehen: der flüssige Sauerstoff kommt in den Teil der Röhre, dessen Temperatur höher, als die des flüssigen Äthylens ist, und der beobachtete Druck entspricht nun der Temperatur der Röhre an der Stelle, wo sich der Meniscus des Sauerstoffes befindet. Setzt man den Versuch fort, so daß die Sauerstoffsäule immer höher wird, so kommt man endlich zu einem Druck, bei welchem sich der Meniscus abflacht, immer unbestimmter wird und zuletzt vollkommen verschwindet. Man kann nun die Stelle, wo er sich befindet, nur noch vermuten, weil die Brechung des Lichtes oberhalb dieser Stelle eine andere ist, als unterhalb derselben. Durch Verminderung des Druckes erscheint der Meniscus von neuem. Diese Erscheinung tritt, wie der Vf. schon früher konstatiert hat, stets ein, wenn der Druck ungefähr 50 Atm. beträgt.

Seitdem hat der Vf. dieselbe Beobachtung auch bei der Kohlensäure gemacht und ist dadurch zu einer Erklärung gelangt. Dieselbe Röhre wurde mit Kohlensäure gefüllt und das umgebogene Ende in geschmolzenes Eis getaucht, während der obere Teil der Röhre durch warmes Wasser bis auf etwa 50° erwärmt wurde. Zwischen diesen beiden Temperaturen befindet sich demnach eine Zone, innerhalb welcher die Temperaturen regelmäßig von 0° bis 50° zunehmen. Die Kohlensäuremenge wurde so gewählt, daß man eine Flüssigkeitssäule erhielt, welche bis in die warme Zone hineinreichte. Die ersten Spuren von Flüssigkeit am Boden der Röhre zeigten sich bei einem Drucke von 35 Atmosphären. In dem Maße, wie das Volum des Gases sich verminderte, und die Flüssigkeitssäule sich der warmen Zone näherte, stieg der Druck im Apparat, und in dem Moment, wo letzterer etwa 76 Atm. betrug, wurde der Meniscus flach, unbestimmt und verschwand bald darauf. Verminderte man den Druck ein wenig, so wurde der Meniscus wieder sichtbar, genau so wie beim Sauerstoff. Offenbar erfolgte das Verschwinden und Wiedererscheinen des Meniscus an der Stelle der Röhre, bei welcher die kritische Temperatur lag, und der Druck im Apparate mußte in dem Moment des Verschwindens dem kritischen Druck der Kohlensäure entsprechen.

Dieser Versuch zeigt, daß die beim Sauerstoff beobachtete Erscheinung nichts anderes als der Durchgang des Sauerstoffes durch die kritische Temperatur und den kritischen Druck war. Letzterer beträgt ungefähr 50 Atmosphären. Die Temperatur zu bestimmen, wurde in folgender Weise versucht. Zuerst wurde nur eine geringe Menge Sauerstoff verflüssigt, so daß der Meniscus sich noch unterhalb des Flüssigkeitsniveaus befand. Hierauf hielt man mit dem Evakuieren inne. Infolgedessen stieg die Temperatur des Äthylens successive, und es wurde der Moment zu bestimmen versucht, bei welchem der Meniscus sichtbar wurde. Diese Bestimmung ist sehr schwierig, und der Vf. giebt als erste Annäherung dafür —113° an; dieses wäre die kritische Temperatur des Sauerstoffes. Diese Zahl und die des kritischen Druckes, in Verbindung mit den, in einer früheren Mitteilung (S. 305) veröffentlichten Daten giebt eine Vorstellung von der Liquefaktionskurve des Sauerstoffes. (C. r. 97. 309—10. [30.\*] Juli.)

**A. Wagner**, Über einige Wirkungen des Oxons. Der Vf. beschreibt seine Beobachtungen über die Einwirkung von Ozon auf Anthracen, salzsaures Anilin, Diphenylamin und Diphenylaminsulfosäure. (Ztschr. anal. Chem. 22. 316—18.)

**Albert R. Leeds**, Über die Umwandlung von Kohlenoxyd in Kohlensäure durch aktiven (nascierenden) Sauerstoff. Gegen die Einwürfe, welche REMSEN und KEISER in bezug auf eine frühere Arbeit des Vf.'s erhoben haben (S. 465), bringt letzterer eine umfangreiche Entgegnung und teilt einen neuen Versuch mit, welcher seiner Ansicht nach die Frage definitiv entscheidet. Bei diesem Versuche wurde der aktive Sauerstoff wie bei dem früheren durch Berührung von Luft mit feuchtem Phosphor dargestellt, und der ganze Apparat war so eingerichtet, daß alle Gase nur mit Glas und Wasser in Berührung kamen. Trotzdem wurde eine Oxydation des Kohlenoxydes zu Kohlensäure bewirkt. (Chem. News 48. 25—29.)

**J. H. Gladstone** und **A. Tribe**, Elektrolyse der Schwefelsäure. Die Vff. beobachteten hierbei noch nach der Unterbrechung des elektrischen Stromes eine Gasentwicklung an beiden Polen: das Gas wurde als Sauerstoff erkannt. Diese Erscheinung findet wahrscheinlich durch die Bildung von BERTHELOT's Überschwefelsäure ihre Erklärung. (Chem. N. 47. 247. 15. [7.] Juni, London, Chem. Soc.)

**E. Divers** und **M. Shimosé**, Über ein neues Oxyd des Tellurs. (Journ. Chem. Soc. 43. 319—23. Juni; C.-Bl. 1883. 401.)

**E. Divers** und **M. Shimosé**, Tellursulfoxyd. (Journ. Chem. Soc. 43. 323—29. Juni; C.-Bl. 1883. 402.)

**E. Divers** und **M. Shimosé**, Über eine neue Reaktion der Tellurverbindungen. (Journ. Chem. Soc. 43. 329. Juni; C.-Bl. 1883. 423.)

**A. Joly**, Über das Bor. Der Vf. hat die zuerst von WÖHLER und H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE erhaltenen sogenannten Bordiamanten, worüber später HAMPE eine Untersuchung veröffentlicht hat, von neuem untersucht und gefunden, daß man bei der Reduktion von Borsäure durch Aluminium in Graphittiegeln folgende vier Arten von Produkten findet: 1. das Aluminiumborür,  $\text{BAl}$ , in hexagonalen, goldgelben Tafeln, untersucht von DEVILLE und WÖHLER; 2. das Borür,  $\text{B}_2\text{Al}$ , in großen schwarzen Krystallblättern; 3. gelbe, quadratische Krystalle von schönem Diamantglanz, welche Kohlenstoff und Aluminium enthalten; 4. eine Kohlenstoffverbindung des Bors oder wahrscheinlich verschiedene Carbüre desselben, welche bei hoher Temperatur bei Gegenwart von überschüssigem Kohlenstoff und Borsäure aus den vorhergenannten Produkten entstehen. (C. r. 97. 456—58. [6.\*] Aug.)

**H. Jackson**, Über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kaliumjodid. (Journ. Chem. Soc. 43. 339—40; C.-Bl. 1883. 470.)

**Ad. Carnot** und **Richard**, Über krystallisiertes Calciumsilicophosphat, ein Produkt bei der Entphosphorung des Roheisens. Aus den Eisenwerken von JOEUF (Meurthe-et-Moselle) erhielten die Vff. eine Bessemerschlacke, welche in einer basischen Birne erblasen war und eine große Zahl kleiner blauer, durchscheinender Krystalle einschloß; diese zeigten bei der Analyse folgende Zusammensetzung: 29,65 Phosphorsäure, 12,42 Kieselsäure, 2,76 Thonerde, 53,20 Kalk, 1,80 Eisenoxydul, Spuren Magnesia und Manganoxyd, Summa 99,83. Diese Zahlen entsprechen genau der Formel:  $8\text{PO}_5, 8\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{FeO}, 36\text{CaO}$ , welche man auch:  $8(\text{PO}_5, 3\text{CaO}) + 8\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{FeO}, 12\text{CaO}$ , schreiben kann. Die Zusammensetzung der Krystalle ist die eines Calciumsilicophosphates mit geringen Mengen Eisenoxyd und Thonerde. Wenn man diese durch Kalk ersetzt, so erhält man die Formel:  $\text{PO}_5, \text{SiO}_2, 5\text{CaO}$  oder  $\text{PO}_5, 3\text{CaO} + \text{SiO}_2, 2\text{CaO}$ . (C. r. 97. 316—20. [30.\*] Juli.)

**W. N. Hartley**, Über das Spektrum des Berylliums und dessen Stellung in der Reihe der Elemente. (Journ. Chem. Soc. 43. 316—19. Juni; C.-Bl. 1883. 380.)

**P. T. Clève**, Über das Samarium. Im Jahre 1878 fand DELAFONTAINE, daß das Didym des Samarskits durch ein neues Element begleitet ist, welches ein eigentümliches Absorptionsspektrum und ein höheres Atomgewicht besitzt. Er gab demselben den Namen *Decipium*. Im folgenden Jahre isolierte LECOQ DE BOISBAUDRAN aus den didymreichen Fraktionen der Erden des Samarskits eine sehr kleine Menge eines Oxydes, dessen Absorptionsspektrum er genau beschrieb, und dessen metallischem Radikal er den Namen Samarium gab. Im Jahre 1880 publizierte DELAFONTAINE seine Untersuchungen über das Decipin und kurze Zeit danach MARIIGNAC seine Versuche über die Erden des Samarskits, welche das Terbin begleiten. Er beschrieb unter dem Namen  $\text{Y}\beta$  ein Oxyd, dessen Absorptionsspektrum mit dem des Samariums zusammentrifft, und dessen Metall das Atomgewicht 99,6 oder 149,4 hat (für  $\text{RO}$ , resp.  $\text{R}_2\text{O}_3$ ). Die Salze unterscheiden sich durch ihre gelbe Farbe. Das Decipin giebt nach DELAFONTAINE farblose Salze, und das Atomgewicht seines Metalles ist 114 ( $\text{RO}$ ) oder 171 ( $\text{R}_2\text{O}_3$ ), welche Zahlen beträchtlich von den durch MARIIGNAC erhaltenen differieren.

Später fand DELAFONTAINE, daß sein Decipin von 1878 ein Gemenge eines Oxydes mit dem Samariumspektrum, für welches er den Namen Samarium adoptierte, und eines

anderen Oxydes ohne Absorptionsspektrum war, für dessen Metall er den Namen Decipium beibehielt. Das Metall des ersten Oxydes hat das Atomgewicht 101 ( $\text{SmO}$ ) oder 151,5 ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ) und das des letzteren 114 ( $\text{DpO}$ ) oder 171 ( $\text{Dp}_2\text{O}_3$ ).

Von diesen beiden Oxyden hat Vf. das des Samariums in reinem Zustande, d. h. frei von Didym und von konstantem Molekulargewicht erhalten, und zwar aus einem Didymoxyd, welches aus dem Orthit von ARENDAL, dem Cerit, dem Gadolinit und dem Keilhaut extrahiert war. Er trennte das Samariumoxyd von dem Didymoxyd durch wiederholte Fällungen mit verdünntem Ammoniak, welche Operation volle fünf Monate in Anspruch nahm. Da so erhaltene Samariumoxyd war noch nicht rein. Es enthielt Terbin und ein Oxyd mit höherem Atomgewicht, wahrscheinlich das  $\gamma$  von MABIGNAC. Man mußte es noch wiederholten Fällungen durch Kaliumsulfat unterwerfen, bis das in der Lösung zurückbleibende Oxyd dasselbe Molekulargewicht zeigte, als das des Niederschlages.

Nimmt man an, daß das Oxyd die Formel  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  hat, welche vollständig mit dem chemischen Verhalten übereinstimmt, so wurden bei sechs verschiedenen Fraktionen folgende Atomgewichte erhalten:

|      | Oxyd   | Sulfat | $\text{Sm}_2\text{O}_3$ in dem Sulfat | Atomgewicht |
|------|--------|--------|---------------------------------------|-------------|
| I.   | 1,6736 | 2,8278 | 59,180 p. c.                          | 149,975     |
| II.  | 1,9706 | 3,3301 | 59,175 -                              | 149,940     |
| III. | 1,1122 | 1,8787 | 59,201 -                              | 150,120     |
| IV.  | 1,0634 | 1,7966 | 59,190 -                              | 150,045     |
| V.   | 0,8547 | 1,4440 | 59,190 -                              | 150,045     |
| VI.  | 0,7447 | 1,2583 | 59,183 -                              | 150,000     |

Das Mittel dieser Zahlen ist 150,021, und deshalb nimmt der Vf. als das Atomgewicht des Samariums die Zahl 150 an.

Das Samariumoxyd ist weiß mit einem kaum wahrnehmbaren Stich ins Gelbliche. Es löst sich leicht in Säuren und giebt Salze von topasgelber Farbe. Sein Hydrat ist gallertartig. Es ist eine stärkere Base, als die Yttererde und das Terbin, aber weniger stark als das Didymoxyd. Es wurden folgende Salze analysiert und erhalten: Das Chlorid  $\text{SmCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , große zerfließliche Krystalle. Das Chloroplatinat  $\text{SmCl}_3 + \text{PtCl}_4 + 10\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , lange orangegelbe Prismen. Das Platincyantür  $2\text{Sm}(\text{CN})_3 + 3\text{Pt}(\text{CN})_4 + 18\text{H}_2\text{O}$ , gelbe Prismen mit blauem Reflex. Das Nitrat  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , blaßgelbliche Prismen. Das Acetat  $\text{Sm}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ , kurze Prismen. Das Sulfat  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ , weniger löslich als das analoge Didymosalz. Das Seleniat  $\text{Sm}_2(\text{SeO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ , dem vorigen ähnlich, aber leichter löslich. Das Kaliumdoppelsulfat  $2\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 + 9\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ , weißes, wenig lösliches Pulver. Das Ammoniumdoppelsulfat  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ , kleine Krystalle. Das Selenit  $\text{Sm}_2\text{O}_3 + 4\text{SeO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ , mikroskopische Nadeln. Das Oxalat  $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ , krystallinisches Pulver.

Durch seine Eigenschaften stellt sich das Samarium dem Didym näher, als dem Yttrium. Die Zusammensetzung der Salze ist dieselbe, wie die der Didymosalze. Die Formeln des Chloroplatinates, des ammoniakalischen Sulfates, des Selenits lassen die Formel  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  außer Zweifel erscheinen. (C. r. 97. 94—96. [9.\*] Juli.)

**B. Brauner**, Beiträge zur Chemie der Ceritmetalle. (Journ. Chem. Soc. 43. 278—89. Juni; C.-Bl. 1883. 291.)

**Carl Auer von Welsbach**, Über die Erden des Gadolinites von Ytterby. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 630—42.)

**H. Moissan**, Über die Blaufärbung des Wasserstoffsperoxydes durch Chromsäure. Die vorübergehende Blaufärbung, welche auftritt, wenn man verdünnte Lösungen von Wasserstoffsperoxyd und Chromsäure mischt, und die durch Schütteln mit Äther auf diesen übertragen wird, kann als sehr empfindliche Reaktion, sowohl für Spuren von Chromsäure, als auch, wie SCHÖNBEIN empfiehlt, von Wasserstoffsperoxyd benutzt werden. Der Vf. hat diese Reaktion von neuem untersucht. Das Wasserstoffsperoxyd wurde durch Einwirkung von verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf Bariumsperoxyd dargestellt. Die Lösung des Kaliumdichromates enthielt 50 g im Liter und der Äther wurde durch Schütteln mit einer gesättigten Kochsalzlösung, Trocknen über Chlorcalcium, Destillieren über Natrium vollkommen gereinigt. Diese Reinigung ist sehr wesentlich, denn eine kleine Menge Alkohol vermehrt die Unbeständigkeit der blauen ätherischen Lösung beträchtlich. Arbeitet man bei Temperaturen nahe bei 0°, so erhält man leicht eine blaue ätherische Lösung, welche etwa 0,5 p. c. Chrom enthält. Diese Lösung läßt sich in Eiswasser sechs bis acht Stunden lang unverändert aufbewahren. Nach längerer Zeit aber verbleicht die Farbe, und ein Absatz von Chromsäure bildet sich an den Wänden des Gefäßes. Eine verdünntere Lösung läßt sich längere Zeit aufbewahren. Der Vf. hat zunächst versucht, die chromhaltige Verbindung zu isolieren. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung im

Vakuum mittels der Wasserluftpumpe bei  $-20^{\circ}$  zur Trockne verdampft. Durch Verdampfung des Äthers erniedrigt sich die Temperatur der Flüssigkeit noch mehr. Unter diesen Bedingungen und unter Anwendung reinen Äthers sieht man dunkelindigblaue Tropfen an den Wänden der Glasröhre herabfließen und sich am Boden ansammeln. Sobald der Äther vollständig verdampft ist, läßt sich die Flüssigkeit einige Zeit in der Kälte aufbewahren. Sie besitzt eine gewisse Zähigkeit, ist tief dunkelblau gefärbt und entwickelt mit Natrium Wasserstoff. Wird sie durch Äther wieder aufgenommen, so erhält man eine der ursprünglichen ähnliche blaue Lösung. Sobald die Temperatur steigt, entwickeln sich Gasblasen, und in weniger als zehn Minuten ist die Zersetzung vollständig: es bleibt nur Chromsäure zurück. Da die Unbeständigkeit dieser Substanz eine weitere Behandlung nicht gestattete, so versuchte der Vf., sie durch direkte Oxydation der Chromsäure zu erzeugen, weil er die bisher gebräuchliche Annahme, daß der Körper Überchromsäure ist, teilte. Durch Einwirkung von Ozon auf trockene Chromsäure entstand keine blaue Verbindung. Läßt man das Ozon auf Chromsäure in essigsaurer Lösung einwirken, so wurde ebenfalls eine derartige Verbindung nicht erhalten. Zu allen diesen Versuchen diente ein ozonisierter Sauerstoff von etwa 2 p. c. Die Elektrolyse verschiedener Lösungen gab nur dann positive Resultate, wenn sich dabei Wasserstoffsuperoxyd bildet. Man darf nicht vergessen, daß die blaue Verbindung durch Wasser leicht zerstört wird. In der That braucht man nur einige Kubikzentimeter der ätherischen Lösung mit etwas destilliertem Wasser zu schütteln, um sie sofort zu entfärben. Der Vf. griff deshalb zu der blauen ätherischen Lösung zurück. Dieselbe zersetzt sich in Berührung mit Säuren und Basen unter Entwicklung von Sauerstoff. 10 ccm der Lösung, welche  $0,058 \text{ Cr}_2\text{O}_3$  enthielten, wurden in eine mit Wasser gefüllte graduierte Röhre gebracht und mit etwas Kali versetzt. Dabei entwickeln sich 9,25 ccm Sauerstoff, reduziert auf  $0^{\circ}$  und 760 mm. Der Theorie nach hätte sich, wenn man die Formel  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  annimmt, 4,22 ccm entwickeln müssen. Das Resultat ist also bedeutend zu hoch. Diese Versuche wurden vielfältig wiederholt unter Anwendung von Lösungen sehr verschiedener Konzentration, aber immer wurde ein Inbezug auf die obige Formel zu hohes Resultat erhalten.

Der Vf. bereitete hierauf völlig reines Wasserstoffsuperoxyd und ließ es bei  $0^{\circ}$  mit einer wässerigen reinen Chromsäurelösung in Berührung. Es trat eine intensiv blaue Färbung auf. In diesem Falle konnten sich nach den obigen Analysen nur zwei Verbindungen bilden. Entweder eine Säure von der Formel  $\text{CrO}_4$  (analog der Osmium- und der Überruthensäure) oder eine Verbindung der Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd. Wenn man letzteres annimmt, so stimmen die Analysen mit der Formel  $\text{CrO}_3\text{HO}$ , nahezu überein, welche 8,44 ccm Sauerstoff verlangt. Auch erinnern die Eigenschaften dieses blauen Körpers durch seine Unbeständigkeit vielmehr an Wasserstoffsuperoxyd, als an ein saures Oxyd. Die blaue ätherische Lösung mit Phosphorsäure, sowie überhaupt mit wasserentziehenden Körpern in Verbindung gebracht, zersetzt sich unter Entwicklung von Sauerstoff, ebenso Kohle und Mangansuperoxyd. Mennige und Quecksilberoxyd zersetzen den Körper gleichfalls, aber weniger lebhaft. Natrium bewirkt Zersetzung unter Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff. Endlich bleicht die Lösung die Haut ebenso wie Wasserstoffsuperoxyd. Alle diese Eigenschaften scheinen zu zeigen, daß in der That nur eine Verbindung von Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd,  $\text{CrO}_3\text{HO}$ , vorliegt.

Da aber die durch Analyse erhaltene Menge Sauerstoff ebensogut auf die Formel  $\text{CrO}_4$  paßt, so hat der Vf. noch weitere Versuche angestellt, um zu erforschen, ob die Verbindung Wasserstoff enthält. Es wurde reiner Äther mit Wasserstoffsuperoxyd geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und dann im Vakuum bei  $-20^{\circ}$  verdampft. Den geringen Rückstand brachte man in Berührung mit Natriumamalgam und erhielt unter Anwendung einer geeigneten Versuchsanordnung nur ganz unbedeutende Spuren von Wasserstoff im Eudiometer. Andererseits wurde der Rückstand von 10 ccm blauer ätherischer Lösung, welche mit demselben reinen Äther bereitet war, unter den gleichen Bedingungen im Vakuum bei  $-20^{\circ}$  verdampft, und hierbei erhielt man 8 ccm eines Gases, welches mit farbloser Flamme brannte und alle Eigenschaften des Wasserstoffes zeigte.

Der Vf. glaubt demnach, durch diese Untersuchung den Beweis von der Existenz der Verbindung einer Säure mit Wasserstoffsuperoxyd geliefert zu haben. Die Untersuchung der blauen Körper entsprechenden Barytverbindung, welche man durch Einwirkung der ätherischen Lösung auf Bariumsuperoxydhydrat erhält, wird den Gegenstand hoffentlich weiter aufklären. Hiermit ist der Vf. beschäftigt. (C. r. 97. 96—99. [9.\*] Juli.)

**Lecoq de Boisbaudran**, *Abscheidung des Galliums*. Trennung von Tellur, Molybdän und Vanadin. (C. r. 97. 66—67 und 142 und 295—97.)

**A. Geuther**, *Über das gelbe und das rote Bleioxyd*. (LIEB. Ann. 219. 56—71.)

**Mallard und Le Chatelier**, *Über den Dimorphismus des Silberjodides*. (C. r. 97. 102—5. [9.\*] Juli.)

**Sp. U. Pickering**, Über die basischen Sulfate des Kupfers. (Journ. Chem. Soc. **43**. 336—38; C.-Bl. 1883. 380.)

**D. Watson**, Spezifisches Gewicht von künstlichem Kupfer. Vf. bestimmte das spez. Gewicht von aus Kupfersulfatlösung elektrisch niedergeschlagenem Kupfer zu 8,955. Er berechnet, welchen Einfluss die verschiedenen Verunreinigungen des Kupfers, als deren wesentlichste er Kupferoxydul betrachtet, auf das spezifische Gewicht des reinen Kupfers ausüben:

|                                                    | Mit   | $\frac{1}{4}$ p. c. Blei | $\frac{1}{2}$ p. c. Arsen | $\frac{1}{4}$ p. c. Blei u. $\frac{1}{2}$ p. c. Arsen |
|----------------------------------------------------|-------|--------------------------|---------------------------|-------------------------------------------------------|
| Kupfer, frei von Kupferoxydul                      | 8,955 | 8,961                    | 8,939                     | 8,945                                                 |
| Kupfer, 1 p. c. $\text{Cu}_2\text{O}$ enthaltend   | 8,925 | 8,931                    | 8,909                     | 8,915                                                 |
| Kupfer, 2,5 p. c. $\text{Cu}_2\text{O}$ enthaltend | 8,881 | 8,887                    | 8,865                     | 8,871.                                                |

Vf. glaubt nun, man könne, wenn Blei und Arsen im technischen Kupfer bestimmt sind, direkt durch das spez. Gewicht den Gehalt an Kupferoxydul annähernd berechnen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **2**. 153; Pol. J. **249**. 48.)

**R. W. Atkinson**, Über Antimon- und Wismutverbindungen mit zwei Halogenen. (Journ. Chem. Soc. **43**. 289—93. Juni; C.-Bl. 1883. 290.)

## Elektrolytische Studien,

von

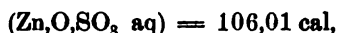
HANS JAHN.

Die Frage nach den Vorgängen in einer Lösung, während der elektrische Strom dieselbe durchfließt, ist eine für die theoretische Chemie so überaus wichtige, daß dieselbe Gegenstand vielfältiger Erörterungen und experimenteller Untersuchungen geworden ist. Wenn nun auch unsere Kenntnisse über den letzten Grund der Erscheinungen noch äußerst lückenhafte sind und vielleicht noch längere Zeit bleiben werden, da ja das Wesen der Kraft, die bei diesen Erscheinungen ins Spiel kommt, noch in dichtes Dunkel gehüllt ist, so haben doch die zahlreichen Untersuchungen über die thermische Seite der Frage manche Punkte in früher ungeahnter Weise aufgeklärt und unsere Kenntnisse wesentlich gefördert.

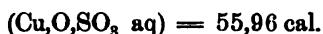
Der einzige ruhende Punkt, den die Wissenschaft gewonnen hat, und von dem alle Theorien der Elektrolyse ausgehen müssen, ist das FARADAY'sche elektrolytische Gesetz, welches in der neueren Fassung bekanntlich aussagt, daß gleich große Elektrizitätsmengen gleich viele Valenzen zu lösen im stande sind, woraus dann unmittelbar folgt, daß Ströme von gleicher Intensität chemisch äquivalente Mengen der beiden Ionen an den Elektroden abscheiden müssen, daß mithin die Arbeitsleistung des Stromes bei der Zersetzung chemisch äquivalenter Mengen der Elektrolyte dieselbe ist für sämtliche Elektrolyte ganz unabhängig von der chemischen Natur der in denselben enthaltenen Ionen.

In diesem Satze liegen nun aber auch die Hauptschwierigkeiten für eine einheitliche Beschreibung der Phänomene. Die Mehrzahl der Chemiker hält, wie es scheint, mit gutem Grunde, an der Vorstellung fest, daß die Atome oder Atomkomplexe, aus denen die Elektrolyte bestehen, durch eine bestimmte, ihrem Wesen nach unerforschte Kraft, die Affinität, aneinander gekettet sind, und zwar ist diese Affinität in erster Linie von der chemischen Natur der in Frage kommenden Teil molekülen abhängig. Acceptieren wir diese Vorstellung, für deren Aufhebung, wie gesagt, zwingende Gründe nicht vorliegen, so bietet die Erklärung der elektrolytischen Erscheinungen im Sinne des FARADAY'schen Gesetzes ganz unerwartete Schwierigkeiten dar.

Kupfersulfat und Zinksulfat, um ein konkretes Beispiel zu betrachten, sind Elektrolyte, und zwar scheiden Ströme von gleicher Intensität aus den Lösungen dieser beiden Salze gleich große Mengen von Sauerstoff und Schwefelsäure an dem positiven Pole ab, während an dem negativen Pole chemisch äquivalente Mengen von Kupfer, resp. Zink ausgeschieden werden. Damit sich nun aber die beiden Salze in die besprochenen Teilmoleküle, Metall, Sauerstoff und Schwefelsäure zerlegen können, sind seitens des Stromes ganz verschiedene Arbeitsleistungen nötig, und zwar für das Zinksulfat nahezu die doppelte Arbeitsleistung, wie für das Kupfersulfat. Bei der Bildung des ersteren Salzes aus Zink, Sauerstoff und Schwefelsäure beobachtete J. THOMSEN die Wärmeentwicklung:



während bei der Bildung des Kupfersulfates unter denselben Umständen ungefähr nur halb soviel Wärme entwickelt wird, nämlich:



Man mag nun über die Bedeutung derartiger thermochemischer Daten urteilen, wie man will, man mag sie als relatives Maß der bei der Bildung der betreffenden Salze in betracht kommenden Affinitätskräfte anerkennen oder nicht, das beweisen sie ohne Zweifel, daß bei der Bildung des Zinksulfates mehr lebendige Kraft der Teilmoleküle in Wärme umgesetzt wird als bei der Bildung des Kupfersulfates, daß mithin eine verschiedene Menge von Wärme, oder was prinzipiell auf dasselbe hinausläuft, von Elektrizität umgekehrt wieder in lebendige Kraft der Teilmoleküle verwandelt werden muß, um den letzteren denselben Bewegungszustand wieder zurückzugeben, der ihnen vor ihrer Vereinigung zu den betreffenden Salz-molekülen eigentümlich war. Nun kann aber, wenn man das Bestehen von Affinitätskräften zugiebt, eine Zersetzung der Salze in der Weise, wie sie der Strom nachweislich bewirkt, doch nur dann eintreten, wenn der Strom vorher diese Affinitätskräfte lockert, insofern er den ursprünglichen Bewegungszustand der Teilmoleküle restituiert. Da nun aber zu der Zerlegung des Zinksulfates nahezu die doppelte Menge an lebendiger Kraft notwendig ist, als zur Zerlegung des Kupfersulfates, so sollte man zunächst erwarten, daß gleich große Elektrizitätsmengen von dem letzteren Salze noch einmal soviel zerlegen als von dem ersteren — was mit dem FARADAY'schen Gesetze in Widerspruch steht.

Es müssen also bei der Elektrolyse dieser Salze noch Faktoren in betracht kommen, die in umgekehrter Weise als die zur Zersetzung nötige lebendige Kraft von der Affinität der Teilmoleküle bedingt werden, der Strom muß außer der Zersetzung eine Arbeit leisten, die der Affinität der Teilmoleküle umgekehrt proportional ist. Dieser Schluss, den bekanntlich schon FARADAY in seinen klassischen Auseinandersetzungen über die Elektrolyse gezogen hat, scheint noch heute unabweislich zu sein, vorausgesetzt, daß man das Bestehen einer bestimmten Affinität überhaupt zugiebt.

Mit Hilfe der FARADAY'schen Voraussetzungen lassen sich sämtliche Erscheinungen vollkommen ungezwungen erklären. Es würde zur Zersetzung äquivalenter Salz-mengen ein Teil der Elektrizität durch die rein chemische Arbeit der Paralysierung der Affinitätskräfte, ein zweiter durch die sekundären dem Strome durch den Leitungswiderstand und derartige Faktoren auferlegten Arbeitsleistungen verbraucht werden. Da der erstere Summand der Affinität der Ionen direkt, der letztere dagegen indirekt proportional wäre, so würde für alle Elektrolyte die Summe der beiden Komponenten konstant bleiben, es würden mithin, ganz wie das FARADAY'sche Gesetz es verlangt, bei der Zersetzung chemisch äquivalenter Mengen sämtlicher Elektrolyte gleiche Elektrizitätsmengen verbraucht werden.

Vf. hat schon an anderer Stelle (Die Elektrolyse, Wien 1883 bei ALFRED HÖLDER, S. 111) auf eine Versuchsreihe von FAVRE hingewiesen, die einer derartigen Auffassung der Erscheinungen nicht gerade zu widersprechen scheint. FAVRE fand nämlich, daß bei der Zersetzung äquivalenter Mengen von Schwefelsäure, Salpetersäure, Kupfersulfat und Kupfernitrat der Kette in der That gleiche Wärme — mithin auch gleiche Elektrizitätsmengen entzogen wurden, nämlich:

|                             |            |
|-----------------------------|------------|
| Für Schwefelsäure . . . . . | 59,895 cal |
| - Salpetersäure . . . . .   | 55,330 -   |
| - Kupfersulfat . . . . .    | 56,905 -   |
| - Kupfernitrat . . . . .    | 57,650 -   |

Trotzdem der Strom in allen vier Voltametern verschiedene chemische Arbeit leistete, erlitt die Kette doch bei allen vier Elektrolysen dieselbe Einbuße an lebendiger Kraft.

Seine weiteren Versuche für die Ermittlung der Wärmetönungen innerhalb der Elektrolyte waren für die uns beschäftigende Frage nicht verwendbar, da er durch die Einschaltung eines bedeutenden Widerstandes, der sich in demselben Kalorimeter befand, wie die Batterie, den Einfluß des Leitungswiderstandes der Elektrolyte absichtlich eliminierte.

Diese und ähnliche Überlegungen veranlaßten den Vf., eine Untersuchung in Angriff zu nehmen, deren erste Resultate er mitteilt.

Da die ihm zu Gebote stehenden Mittel die Anwendung eines genaueren Mischungs-kalorimeters nicht gestatteten, und die Jahreszeit die Benutzung des BUNSEN'schen Eiskalorimeters ausschloß, so mußte er auf ein anderes Auskunftsmittel bedacht sein. Er fand dasselbe in einem gewöhnlichen Gewichtsthermometer, welches ihm in vorzüglicher Qualität von FRANZ MÜLLER in Bonn hergestellt wurde. Sein Kalorimeter bestand aus einer Epruvette (A), welche aus möglichst dünnem Glase hergestellt wurde, und um welche ein im Glase ziemlich starker Mantel (B) geschmolzen war. Der letztere war mit einem seitlichen Tubulus versehen, in welchen ein zweimal gebogenes Thermometerrohr luftdicht eingeschlossen war. Der Raum zwischen A und B wurde mit gereinigtem und sorgfältig getrocknetem Quecksilber angefüllt und einige Stunden mit dem Vakuum einer Quecksilberluftpumpe in Verbindung gelassen. Hierauf wurde das Thermometerrohr in den Tubulus eingesetzt, so daß sich die Kapillare desselben vollkommen mit Quecksilber anfüllte. Der ganze Apparat wurde, um Wärmeabgaben thunlichst zu verhüten, in einen dickwandigen, aus hartem Holze gedrechselten Klotz gesenkt, so daß noch ein Zwischenraum zwischen Glas und Holz blieb, welcher mit Baumwolle ausgefüllt wurde.

Die Auswertung des Apparates wurde auf empirischem Wege durchgeführt. Ein mit einer Öse versehener massiver Cylinder aus chemisch reinem Silber, dessen Gewicht 46,2775 g betrug, wurde mittels eines dünnen Seidenfadens in einem Glasrohre aufgehängt, welches mit einem Glasmantel umgeben war, so daß es mittels hindurch geleiteten Dampfes auf 100° C. erwärmt werden konnte. Die Temperatur in dem Erwärmungsrohre wurde durch ein eingehängtes Thermometer kontrolliert; dieselbe betrug konstant 100° C. Nachdem man den Dampf zwei Stunden lang durch den Apparat geleitet hatte, so daß man sicher annehmen konnte, daß der Quecksilbercylinder die Temperatur von hundert Graden angenommen habe, wurde derselbe schnell in die Epruvette des Kalorimeters gesenkt. In der letzteren befand sich eine abgewogene Menge von destilliertem Wasser, und dieselbe wurde verschlossen durch einen Gummistopfen, durch dessen Bohrung ein GEISSLER'sches Thermometer geführt war, an welchem die Zehntel eines Grades genau abgelesen, die Hundertstel mit ziemlicher Sicherheit geschätzt werden konnten. Das Kapillarrohr des Kalorimeters ragte in ein leeres, vorher gewogenes Fläschchen.

Der ganze Apparat befand sich in einem Lokale des Laboratorium-Souterrain, welches zu keinen weiteren Versuchen verwendet wurde, so daß äußere Störungen ausgeschlossen waren. Das in dem Kalorimeter befindliche Thermometer wurde mittels eines Fernrohres abgelesen.

Drei derartige Versuche ergaben folgende Resultate:

### I. Versuch.

|                                                     |           |
|-----------------------------------------------------|-----------|
| Gewicht des in dem Kalorimeter befindlichen Wassers | 44,112 g  |
| Temperatur vor dem Einsenken des Silbercylinders    | 12,0° C.  |
| Temperatur nach dem Einsenken des Silbercylinders   | 13,2° C.  |
| Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers             | 0,5334 g. |



Es entsprechen mithin der Temperaturerhöhung um einen Grad der hundertteiligen Skala:

0,4445 g

ausgeflossenen Quecksilbers.

## II. Versuch.

|                                                     |           |
|-----------------------------------------------------|-----------|
| Gewicht des in dem Kalorimeter befindlichen Wassers | 51,8525 g |
| Temperatur vor dem Einsenken des Silbercylinders    | 10,0° C.  |
| Temperatur nach dem Einsenken des Silbercylinders   | 11,2° C.  |
| Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers             | 0,5285 g. |

Der Temperaturerhöhung um einen Grad entsprechen mithin:

0,4404 g

ausgeflossenen Quecksilbers.

## III. Versuch.

|                                                     |           |
|-----------------------------------------------------|-----------|
| Gewicht des in dem Kalorimeter befindlichen Wassers | 48,243 g  |
| Temperatur vor dem Einsenken des Silbercylinders    | 10,57° C. |
| Temperatur nach dem Einsenken des Silbercylinders   | 11,80° C. |
| Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers             | 0,5467 g. |

Es entsprechen also einem Grade Temperaturerhöhung:

0,4444 g

ausgeflossenen Quecksilbers.

Diese drei Versuche ergeben also, daß, wenn der Apparat um einen Grad Celsius erwärmt wird:

|                 |
|-----------------|
| I. 0,4445       |
| II. 0,4404      |
| III. 0,4444     |
| Mittel 0,4424 g |

Quecksilber ausflossen. Die Übereinstimmung zwischen den drei Versuchen ist eine ganz befriedigende; die Abweichung der drei Einzelwerte von dem mittleren Werte beträgt nicht mehr als ein halbes Prozent desselben. Vf. erwähnt noch, daß das in dem Kalorimeter eingetauchte Thermometer unmittelbar nach dem Einsenken des Silbercylinders sehr schnell um einige Grad stieg, um dann ebenso schnell zu sinken und einen Stand einzunehmen, der sich während der Beobachtungszeit von 30—45 Minuten nicht merklich änderte. Es beweist diese Beobachtung einerseits, daß die Wärmeabgabe an das Quecksilber, also die Herstellung des thermischen Gleichgewichtes innerhalb des Apparates sehr schnell erfolgt, und daß andererseits der Wärmeverlust nach außen ein zu vernachlässigender ist.

Da nun bei diesen Versuchen das Gewicht des Wassers sowohl als des eingesenkten Silbers genau bekannt war, da ferner die Temperatur des Silbers vor dem Einsenken genau bestimmt war, so läßt sich die kalorische Masse des leeren Apparates — Glas, Quecksilber, Thermometer — aus der beobachteten Temperaturerhöhung unschwer berechnen. Dieselbe beträgt im Mittel der drei Versuche, bezogen auf ein Kilogramm Wasser als Einheit:

0,16417.

Vf. schritt nun zu den elektrolytischen Versuchen. Der Gang derselben war folgender: In das Kalorimeter wurde eine abgewogene Menge der Lösung von bekannter Konzentration eingefüllt, und die vorher ausgeglühten und abgewogenen Platinelektroden eingehängt. Nachdem man den Apparat, damit sich das thermische Gleichgewicht zwischen allen Teilen desselben herstellen könne, längere Zeit hindurch sich selber überlassen hatte, wurde die Temperatur abgelesen und der Strom von zwei BUNSEN'schen Chromsäureelementen hindurch geleitet. Das Ende des Kapillarrohres ragte wie bei den oben besprochenen Auswertungsversuchen in ein leeres, vorher gewogenes Glasfläschchen. Nachdem der Strom eine Zeit lang — gewöhnlich 25—30 Minuten — durch die Lösung geleitet worden war, wurde er unterbrochen, die Elektroden wurden mit destilliertem Wasser abgespült, durch Abpressen zwischen Fließpapier getrocknet und gewogen. Das Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers ergab die während der Abscheidung der gefundenen Metallmenge eingetretene Temperaturerhöhung, woraus die eingetretene Wärmeentwicklung unschwer berechnet werden konnte, da die kalorische Masse der ganzen Vorrichtung bekannt war.

## A.

Versuche mit der Lösung  $\text{CuSO}_4 + 200\text{H}_2\text{O}$ .

Spezifische Wärme der Lösung nach J. THOMSEN 0,953.

|                                                         |              |
|---------------------------------------------------------|--------------|
| I. Gewicht des an der Kathode ausgeschiedenen Kupfers   | 0,0727 g     |
| Entwickelte Wärmemenge                                  | 0,13245 cal  |
| II. Gewicht des an der Kathode ausgeschiedenen Kupfers  | 0,0904 g     |
| Entwickelte Wärmemenge                                  | 0,17201 cal  |
| III. Gewicht des an der Kathode ausgeschiedenen Kupfers | 0,0892 g     |
| Entwickelte Wärmemenge                                  | 0,15457 cal. |

Diese drei Versuche ergeben also, daß während der Abscheidung eines Gramms Kupfer aus der Lösung eine Wärmemenge von:

|                  |
|------------------|
| I. 1,822 cal     |
| II. 1,902 „      |
| III. 1,733 „     |
| Mittel 1,807 cal |

entwickelt wird.

(Schluß folgt.)

## Kleine Mitteilungen.

**Platinirtes Magnesium als Reduktionsmittel**, von M. BALLO. Platinirtes Magnesium verspricht ein gutes Reduktionsmittel zu werden. Als Vf. zu einigen Kubikzentimetern Wasser Nitrobenzol und dann soviel Alkohol hinzufügte, bis Lösung erfolgte, erzeugte Magnesium auf Zusatz eines Tropfens Platinchlorid schwache Gasentwicklung. Die vom Magnesiumhydrat und überschüssigem Magnesium abfiltrierte Flüssigkeit enthielt Anilin. Die Reduktion war vollständig. Behufs Nachweises von Nitrobenzol dürfte diese Art Reduktion vorteilhafter sein, als jene mittels Metallen und Säuren, indem die Base sofort im freien Zustande gewonnen wird. (Ber. Chem. Ges. 16. 694; Pol. J. 249. 96.)

**Inhalt:** Atkinson, R. W., Antimon- u. Wismutverb. 588. — Ballo, M., Platinirtes Magnesium als Reduktionsmittel 592. — Brauner, B., Chemie der Ceritmetalle 586. — Carnot, A., u. Richard, Krystallisiertes Calciumsilicophosphat 585. — Clève, P. T., Samarium 585. — Ditté, A., Einwirk. von Salzsäure auf Zinnchlorür 578. — Divers, E., und M. Shimosé, Neues Oxyd des Tellurs 585; Tellursulf- oxyd 586; Neue Reaktion der Tellurverb. 585. — Forcrand, de, Alkoholate des Natriums 580; Barium- alkohol 582. — Geuther, A., Gelbes und rotes Bleioxyd 587. — Gladstone, J. H., und A. Tribe, Elektrolyse der Schwefelsäure 585. — Güntz, Bildungswärme der Kaliumfluoride 583. — Hartley, W. N., Spektrum des Berylliums 585. — Jackson, H., Einw. von konzentrierter Schwefelsäure auf Kaliumjodid 586. — Jahn, H., Elektrolytische Studien 588. — Jannetaz, E., Neel und Clermont, Krystallisat. der Körper unter hohem Drucke 580. — Joly, A., Bor 585. — Lecoq de Boisbaudran, Abscheidung des Galliums 587. — Leeds, A. R., Umwandlung von Kohlenoxyd in Kohlensäure 585. — Mallard, u. Le Chatelier, Dimorphismus des Silberjodides 587. — Maument, E., Schmelzbarkelt der Salze 578. — Moissan, H., Blaufärbung des Wasserstoffsperoxydes durch Chromsäure 586. — Pickering, Sp. U., Rasi- sche Sulfate des Kupfers 588. — Ramsay, W., Kritischer Punkt der kondensierbaren Gase 577. — Rohrbach, C., Neue, spezifisch schwere Flüssigkeit 580. — Thorne, L. T., Apparat zur fraktionierten Destillation 578. — Truchot, Ch., Bestimm. d. Grenze der Elektrolyse 578. — Wagner, A., Wirkungen des Ozons 585. — Watson, D., Spez. Gewicht von käuflichem Kupfer 588. — Weisbach, C. A. v., Erden des Gadolinit von Ytterby 586. — Wroblewski, S., Dichte des flüssigen Sauerstoffes 584; Kritische Temperatur und kritischer Druck des Sauerstoffes 584.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von Metzger &amp; Wittig in Leipzig.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6-8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

## REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

## Wochenbericht.

### 4. Organische Chemie.

**Maquenne**, *Zersetzung einiger organischer Körper durch das elektrische Effluviu.* *Methylalkohol* giebt Kohlenoxyd, Kohlensäure, Äthylen, Acetylen, Methan und Wasserstoff. *Äthylalkohol*: Kohlensäure, Kohlenoxyd, Äthylen, Acetylen, Äthan und Wasserstoff. *Essigsäure*: Kohlensäure, Kohlenoxyd, Äthylen, Acetylen, Methan und Wasserstoff. *Aceton*: Kohlenoxyd, Kohlensäure, Äthylen, Äthan und Wasserstoff. Die relativen Mengen der Zersetzungsprodukte wechseln mit dem Drucke. (Bull. Par. 40. 60-64.)

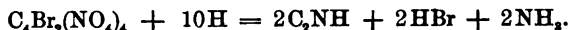
**L. Henry**, *Über einige Derivate des Hexylens aus Mannit.* Hexylenmonochlorhydrin,  $C_6H_{11}(OHCl)$ , entsteht durch Addition von unterchloriger Säure zu Hexylen oder von Chlorwasserstoff zu Hexylenoxyd. Der Vf. hat ferner folgende Derivate dargestellt: Hexylenmonobromhydrin,  $C_6H_{11}(OH)Br$ ; Hexylenmonojodhydrin,  $C_6H_{11}(OH)J$ ; Hexylenacetochlorhydrin,  $C_6H_{11}(C_2H_3O_2)Cl$ ; Hexylenchloronitrin,  $C_6H_{11}Cl(NO_2)$  und Hexylen-dinitrin,  $C_6H_{11}(NO_2)_2$ ; Hexylenchlorid,  $C_6H_{11}Cl_2$ ; Hexylenmonochlorid,  $C_6H_{11}Cl$ ; Hexylenoxyd,  $C_6H_{11}O$ . (C. r. 97. 260-63. [23.\*] Juli.)

**A. Villiers**, *Über die Nitroderivate des Äthylennwasserstoffes.* Der Vf. hat in vorigem Jahre (82. 330) eine krystallisierte Verbindung von Tetranitroäthylenbromid und Kali von der Formel  $C_2(NO_2)_4Br_2 \cdot 2KHO$ , beschrieben, welche er aus Äthylenbromid erhielt. **LOSANITSCH** (Ber. Chem. Ges. 16. 51) spricht die Ansicht aus, daß diese Verbindung dieselbe sei, welche er mit verschiedenen Körpern der aromatischen Reihe erhalten hat, und der er die Formel  $C_2KBr(NO_2)_4$  giebt; dieselbe wurde aus dem Dibromdinitromethan,  $C_2Br_2(NO_2)_2$ , dargestellt. Letzteres wird aus der Kaliumverbindung durch Zusatz von Säuren wieder regeneriert, wobei das dazu nötige Brom infolge einer verwickelten Reaktion durch Zersetzung eines anderen Teiles des Salzes geliefert wird. Ob die von **LOSANITSCH** erhaltene Verbindung mit der vom Vf. beschriebenen identisch ist, und ob dieselbe dann der Methyl- oder Äthylreihe angehört, läßt sich durch Analyse schwer entscheiden, da die prozentische Zusammensetzung beider sehr wenig abweicht. Übrigens hat der Vf. seine Analysen wiederholt und dieselben Zahlen wie früher erhalten. Jedenfalls wird man zur Entscheidung der Frage die Derivate und insbesondere die Reduktionsprodukte studieren müssen.

Durch Säuren wird das obige Kalisalz zersetzt und ein farbloses oder schwach gelblich gefärbtes Öl abgeschieden, dessen Dämpfe zu Thränen reizen, und welches wahrscheinlich Tetranitroäthylenbromid ist. Obgleich man diesen Körper bis über  $100^\circ$  erhitzen kann, ohne daß er detoniert, so ist er doch sehr unbeständig und zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur rasch, so daß die Zusammensetzung der Flüssigkeit ziemlich veränderlich ist: der Vf. fand 49,90 Brom und einige Stunden später 53,53, während das Tetranitroäthylenbromid 43,48 verlangt.

Diese Reaktion der Säuren findet ohne Gasentwicklung statt, wenn man bei möglichst niedriger Temperatur arbeitet; sobald aber die Temperatur etwas steigt, tritt sofort Gasentwicklung ein. Das abgeschiedene Öl, mit Kalilauge behandelt, giebt dieselbe Verbindung wieder. Durch Natriumamalgam, sowie durch Zink in alkalischer Lösung

wird die Verbindung vollkommen reduziert unter Bildung von Ammoniak, Bromwasserstoff und Cyanwasserstoff:

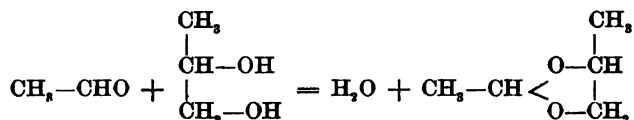


Mit Ammoniumsulfhydrat bilden sich mehrere Verbindungen, von denen Vf. vorläufig nur das erste Reaktionsprodukt beschreibt. Behandelt man das Kalisalz des Tetranitroäthylenbromids mit gasförmigem Schwefelwasserstoff unter Zusatz von Ammoniak bei Gegenwart einer ungenügenden Menge Wasser, um alles gelöst zu erhalten, so verschwindet der Körper rasch unter Abscheidung von Schwefel. Die Absorption des Gases, die anfangs unmittelbar geschieht, wird bei gewöhnlicher Temperatur langsamer, und man braucht mehr als einen Monat Zeit, um die Zersetzung vollständig zu bewirken. Unterbricht man nach kurzer Einwirkung den Schwefelwasserstoffstrom, sobald die Flüssigkeit eine braune Färbung angenommen hat, so findet man außer Schwefel noch einen Körper niedergeschlagen, welchen man leicht durch Erwärmen des Ganzen und Abfiltrieren abscheiden kann. Aus der Flüssigkeit krystallisiert er dann beim Erkalten aus. Dieser Körper, welcher hellbraune Krystalle bildet, enthält kein Brom mehr; seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{C}_4\text{K}_2(\text{NO}_2)_4$ . Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes besteht also zunächst darin, das Brom in Form von Bromwasserstoffsäure zu eliminieren, während das Kalium des Kalis sich mit dem Kohlenstoffe verbindet, um durch Substitution von Wasserstoff ein Derivat des Tetranitroäthylenwasserstoffes zu bilden nach der Gleichung:



Wird diese Verbindung leicht erhitzt, so dekrepitiert sie schon unter  $100^\circ$  und verwandelt sich in ein Pulver, ohne ihre Konstitution zu ändern. Dieselbe molekulare Umwandlung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Tagen; bei  $200^\circ$  tritt lebhaft Detonation ein. Säuren wirken in anderer Weise darauf ein, als auf die Kaliverbindung des Tetranitroäthylenbromids. Während letztere mit einem Salze vergleichbar ist und sich in Kali und in Tetranitroäthylenbromid spaltet, erleidet erstere selbst mit verdünnten Säuren eine vollständige Zersetzung, und zwar tritt diese unter heftiger Explosion ein. (C. r. 97. 258—60. [23.\*] Juli.)

**Arnaud de Gramont**, *Einwirkung von Aldehyd auf Propylglykol*. Äquivalente Mengen beider wurden in geschlossenen Röhren im Ölbad erhitzt; unterhalb  $120^\circ$  fand keine Reaktion statt; über  $170^\circ$  tritt Zersetzung und Bildung empyreumatischer Produkte ein. Nach zweitägiger Erhitzung auf  $160^\circ$  destillierte man den Inhalt der Röhre und fing den zwischen  $75$  und  $110^\circ$  übergehenden Anteil besonders auf, schüttelte ihn mit Chlorcalcium, um das Wasser, welches sich bei der Reaktion gebildet hatte, zu beseitigen, und rektifizierte außerdem noch mehrmals, wodurch man ein bei  $93^\circ$  siedendes farbloses, lichtbrechendes, ätherisch riechendes, in Wasser wenig lösliches Produkt erhielt, welches auf letzterem schwamm. Es erstarrte nicht in einer Kältemischung aus Kochsalz und Eis und ist wahrscheinlich ein Acetal, nämlich das *Propylenacetal*, welches nach der Gleichung:



entstanden ist. Die empirische Formel des neuen Körpers ist also  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Drei Verbrennungen haben wenig befriedigende Resultate gegeben, da der Körper wahrscheinlich etwas Paraldehyd enthält.

Die Dampfdichte, in dem MEYER'schen Apparate bestimmt, gab ungefähr 3,8, während die Formel  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$  3,52 ergab. Das Propylenacetal wird durch Wasser verseift, wenn man es unter zeitweiligem Schütteln damit mehrere Tage in Berührung läßt, wobei Aldehyd und Isopropylglykol regeneriert werden.

In der Hoffnung, das Acetal auf einem anderen Wege zu erhalten, liefs der Vf. nicht normales Propylenoxyd,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , auf Aldehyd in geschlossenen Röhren einwirken. Bis  $140^\circ$  zeigte sich keine Einwirkung. Darüber hinaus traten Zersetzungsprodukte auf, welche bei  $200^\circ$  siedeten und einen kohligen Rückstand hinterließen. Diese Reaktion muß noch weiter untersucht werden. (C. r. 97. 173. [16.\*] Juli.)

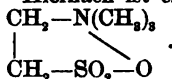
**J. Alfred Wanklyn** und **William Fox**, *Über die Konstitution der natürlichen Fette*. Bei einer größeren Untersuchung über die Fette, mit der die Vff. gegenwärtig beschäftigt sind, sind sie zu einigen interessanten Resultaten gekommen. Sie haben gefunden, daß die allgemein angenommene Meinung, nach der die Fette neutrale Äther

des Glycerins sind, nur zum Teil richtig ist, und daß es auch unter den natürlichen Ölen und Fetten solche von anderer Konstitution giebt. Es scheinen unter diesen Äther des Isoglycerins oder von Homologen des Isoglycerins vorzukommen. Das Isoglycerin hat die Struktur  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})_2$ . Es existiert in seinen Äthern, kann aber nicht isoliert werden, sondern zerfällt in  $\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ . Die Äther des Isoglycerins oder seiner Homologen geben beim Verseifen kein Glycerin. (Chem. News 48. 49. 3. Aug.)

**L. Lindet**, Über die Gegenwart von Mannit in der Ananasfrucht. Die untersuchten Ananas stammten aus Brasilien. Der Vf. fand darin 8,2 p. c. Saccharose, 2,6 p. c. reduzierenden Zucker. Jedenfalls war aber die Menge der ersteren beim Ernten der Früchte größer, indem sich ein beträchtlicher Teil davon invertiert hatte. Außerdem fand der Vf. darin 1 p. c. Mannit. (Bull. Par. 40. 65—66.)

**L. Brieger**, Über das Taurobetaïn. Bisher ist es nur PETER GRIESS (Ber. Chem. Ges. 6. 585) gelungen, aus der Amidobenzoesäure ein Betaïn, und zwar das Trimethylbenzbetaïn darzustellen. In folgender Weise gelangte Vf. mit dem Taurin zum Ziel. Es werden ein Äquivalent fein gepulverten trocknen Taurins in Methylalkohol geschüttelt, der dreimal soviel absolut chemisch reines Kalihydrat, als zur Neutralisation des Taurins notwendig ist, kalt gelöst enthielt. Dann wird Jodmethyl hinzugefügt, in dem Verhältnisse von fünf Äquivalenten desselben zu einem Äquivalent Taurin. Das Ganze wird nun lose verkorkt in einem Kolben stehen gelassen. Oft tritt die Reaktion unter Wärmeentwicklung sofort ein, manchmal dauert es 24 Stunden, ehe dieser Prozeß abgelaufen ist. Für gewöhnlich wartete man 24 Stunden ab und dampfte dann auf dem Wasserbade den Kolbeninhalt zur Trockne ein, nahm den Trockenrückstand mit wenig Wasser auf, filtrierte und fällte dann im Filtrate durch Alkohol eine jod- und jodkaliumhaltige Verbindung aus. Wenn der Kolbeninhalt mehr als 24 Stunden stehen bleibt, verringert die Ausbeute sich sehr erheblich. Die durch Alkohol niedergeschlagene Substanz wurde wiederholt in wenig Wasser gelöst und dann immer wieder durch Alkohol gefällt. Durch diese Manipulation nimmt allmählich der Jodgehalt, sowie der Aschengehalt der Substanz ab, doch ist es nicht möglich, auf diese Weise eine chemisch reine Substanz sich darzustellen. Derartige Substanz, die in Wasser äußerst leicht löslich, in Spiritus schwer, in absolutem Alkohol, Äther, Benzol etc. ganz unlöslich ist, gewonnen durch zweimalige Fällung, enthielt 36,54 p. c. Jod, aus fünfmaliger Fällung dargestellt 21,2 p. c. Jod. Chemisch rein kann dieser Körper erst nach seiner Entjodung gewonnen werden. Es wird die durch wiederholte Lösung und darauf folgende Fällung durch Alkohol möglichst gereinigte jodhaltige Substanz mit nassem Silberoxyd in der Kälte möglichst rasch zersetzt, wobei sich ein äußerst intensiver Geruch nach Trimethylamin entwickelt, und dann schnell vom gebildeten Jodsilber abfiltriert. Das Filtrat wird mit Salzsäure schwach angesäuert, auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand in wenig Wasser gelöst, filtriert und im Filtrate durch Füllen mit Alkohol eine aus zarten Nadeln bestehende schneeweiße Substanz erhalten. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Füllen durch Alkohol wurde der Körper in chemisch reinem Zustande gewonnen.

Die Analyse ergab die Formel  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}$ . Wird dieser Körper mit Natronlauge gekocht, so spaltet sich Trimethylamin ab. Hiernach ist er als Taurobetaïn zu bezeichnen, dem folgende Strukturformel zukommt:



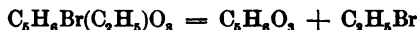
Das Taurobetaïn ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol, Äther etc. Es unterscheidet sich von den bekannten Betaïnen dadurch, daß aus seinen Salzen die Säuren sich äußerst leicht abspalten, schon Alkohol zersetzt die Salze, und dadurch, daß es keine Doppelverbindung mit Platin eingeht. Eine Atomumlagerung im Taurobetaïn, ähnlich wie sie GRIESS bewerkstelligte durch Schmelzen des Trimethylbenzbetaïns, welches dabei geradeauf in den ihm isomeren Dimethylamidobenzoesäuremethylether übergeht, konnte Vf. nicht herbeiführen, da das Taurobetaïn, welches bei ca. 240° C. schmilzt, sich hierbei zersetzt und bald verkohlt. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 35—39.)

**W. Pawlow**, Über die Tetrinsäure und ihre Homologen. Zur Darstellung der Tetrinsäure nach der Methode von DEMARÇAY hatte der Vf. mit größeren Mengen Monomethyl- und Monobromacetessigäther zu thun. Hierbei machte er die Beobachtung, daß dieser Körper im reinen Zustande sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam zersetzt und eine krystallinische Substanz abscheidet. Rascher geht die Zersetzung, wenn man im Wasserbade erhitzt, wobei die ölige Substanz alsbald zu einer Krystallmasse erstarrt. Hierbei entstehen nur zwei Hauptprodukte: Tetrinsäure und Äthylbromid. Die Reaktion ist sehr glatt, und die Ausbeute an Tetrinsäure bedeutend größer, als nach der Methode von DEMARÇAY. Hieraus scheint sich eine einfache Relation zwischen der Zusammen-

setzung der Tetrinsäure und der des Äthers, aus welchem sie entsteht, zu ergeben. In der That führten die Analysen für den Körper, welchen DEMARÇAY mit dem Namen Tetrinsäure bezeichnet, zu der Formel  $C_8H_6O_4$ . DEMARÇAY giebt der freien Säure die Formel  $C_{12}H_{14}O_7 = 3(C_4H_4O_2)_2 \cdot H_2O$ , und den Salzen die Formel  $5(C_4H_4O_2)_2 \cdot 2M_2O$ ; diese letztere Formel aber ist in der That nichts anderes, als  $C_8H_6MO_4$ , denn:

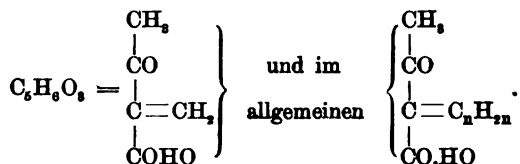


Hiernach würde die Umwandlung des Monobrommethylacetessigäthers durch die einfache Gleichung:

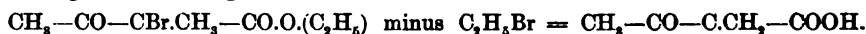


auszudrücken sein. Die komplizierte Formel, welche DEMARÇAY der Tetrinsäure giebt, und die relativ einfache, welche der Vf. vorschlägt, entsprechen nur einem sehr geringen Unterschiede der prozentischen Zusammensetzung; allein dieser Unterschied muß für die höheren Homologen der Tetrinsäure grösser werden. So muß die Heptinsäure von D., welche sich aus dem Monobromisobutylacetessigäther,  $C_8H_{12}Br(C_2H_5)_2O_2$ , bildet, nach der Annahme des Vf's. die Formel  $C_8H_{12}O_7$ , nach D. aber  $3(C_2H_5O_2)_2 \cdot H_2O$  haben; die Differenz in der prozentischen Zusammensetzung beider Formeln beträgt ungefähr 2 p. c. Kohlenstoff.

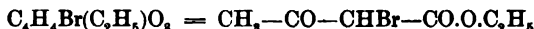
Deshalb wurde Heptinsäure durch Erhitzen von Monobromisobutylacetessigäther dargestellt. Auch hier ist die Umwandlung eine sehr regelmässige, und man erhält die Säure nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in reinem Zustande. Die äusseren Eigenschaften derselben stimmen vollkommen mit den von D. angegebenen überein, aber die Zusammensetzung wurde so gefunden, wie sie der Vf. erwartete: 61,33 C und 7,81 H; berechnet für  $3(C_2H_5O_2)_2 \cdot H_2O$ : 63,63 C und 8,08 H; für  $C_8H_{12}O_7$ : 61,53 C und 7,69 H. Die Bildung der fraglichen Säuren durch einfache Spaltung von Äthylbromid scheint anzuzeigen, daß diese Substanzen nicht gesättigt sind; ein Molekül Tetrinsäure verbindet sich in der That leicht mit zwei Atomen Brom, wie durch einen einfachen direkten Versuch dargethan werden konnte. Hiernach, und nach der neuen, vom Vf. aufgefundenen Bildungsweise scheint folgende Formel für die Tetrinsäure und deren Homologen angenommen werden zu müssen:



Die Tetrinsäure wäre hiernach nichts anderes, als *Acetylakrylsäure*, deren Bildung sich durch folgende Gleichung ausdrücken läßt:



Diese Anschauungsweise erklärt auch, warum sich aus Monobromacetessigäther:



keine Tetrinsäure bildet, wovon sich Vf. durch einen direkten Versuch überzeugt hat. (C. r. 97. 99—102. [9.\*] Juli.)

**A. Bauer**, *Zur Kenntnis der Pimelinsäure*. Der Vf. giebt nähere Mitteilungen über die von ihm und SCHULER (78. 69. 100. 722) aus Isoamylen dargestellte Pimelinsäure. (Monatsh. f. Chem. 4. 345—48. Mai.)

**A. Bauer**, *Über eine neue Säure der Reihe  $C_nH_{2n-4}O_6$* . Diese wurde aus Monochlorkorksäure durch Cyankalium und Kaliumhydroxyd als krystallisierte Substanz erhalten. Der Vf. hat davon das Blei- und Eisensalz dargestellt und analysiert. (Monatsh. für Chem. 4. 341—44. Mai.)

**Beaumont J. Grosjean**, *Beiträge zur Chemie der Wein- und Citronensäure*. (Journ. Chem. Soc. 43. 331—36; C.-Bl. 1883. 38.)

**Wilh. Wedel**, *Über einige Abkömmlinge des Acetessigesters*. Als die wesentlichsten Resultate der vorliegenden Untersuchung werden von dem Vf. die folgenden bezeichnet: 1. Durch Einwirkung von Natrium auf Dibromacetessigester entsteht der *Chinonhydrodicarbonsäureester*. 2. Der Chinonhydrodicarbonsäureester sowohl wie der Succinylbernsteinsäureester enthalten je 2 Mgt. Hydroxyl, mithin der Acetessigester, aus welchem beide unter Wasserstoffwegnahme erzeugt werden, 1 Mgt. Hydroxyl. 3. In dem Acetessigester werden mit Leichtigkeit nur 3 Mgt. Wasserstoff durch Brom substituiert. Die Verbind-

ungen, welche man für Tetra- und Pentabromacetessigester hielt, sind Gemische von Tribromacetessigester mit *Perbromacetessigester*. 4. In dem Äthylacetessigester werden wie in dem Acetessigester nur 3 Mgt. Wasserstoff mit Leichtigkeit gegen Brom ausgewechselt. Es entstehen nach einander *Mono-, Di- und Tribromäthylacetessigester*. 5. Beim Erhitzen des Monobromäthylacetessigesters auf 100° zerfällt derselbe geradeauf in Bromäthyl und *Äthylsuccinylobernsteinsäure*. (LIEB. Ann. 219. 71—119.)

A. Geuther, Über die Konstitution des Acetessigesters (*Äthylacetsäure*) und über diejenige des Benzols. (LIEB. Ann. 219. 119—28.)

Ad. Lieben und S. Zeisel, Über Kondensationsprodukte der Aldehyde und ihre Derivate. III. Abhandlung. Konstitution des Butyrychlorals. In ihrer vorhergehenden Mitteilung (S. 293) haben die Vff. die Art und Weise, wie sich die Kondensation zwischen zwei Aldehydmolekülen unter Austritt von  $H_2O$  vollzieht, auf experimentellem Wege aufgeklärt und auch angegeben, daß es ihnen gelungen ist, Kondensation zwischen zwei verschiedenen Aldehyden (Acetaldehyd und Propionaldehyd) herbeizuführen.

Es schien von Interesse, auch die Kondensation eines Aldehyds mit einem halogen-substituierten Aldehyd zu versuchen, und zwar haben sie zu diesem Zwecke die Einwirkung von Acetaldehyd auf den von NATTERER erhaltenen Monochloraldehyd untersucht. Man durfte erwarten, zu einem Monochlorcrotonaldehyd zu gelangen, dessen Konstitution einer der beiden folgenden Formeln entsprechen würde:



Durch Chloraddition müßte dann ein Körper von der Zusammensetzung des Butyrychlorals entstehen, der mit dem bekannten entweder identisch oder isomer sein konnte.

Die Vff. haben für die Kondensation den Monochloraldehyd in Form des schön kristallisierten, rein weißen Hydrates  $C_4H_5ClO + \frac{1}{2}H_2O$  angewendet und etwas mehr als die äquivalente Menge Acetaldehyd im zugeschmolzenen Rohre darauf einwirken lassen. Als kondensierendes Agens diente eine geringe Menge Salzsäure. Eine glatt erfolgende Kondensation konnte nicht erreicht werden.

Aus dem zum Teil verkohlten Produkte liefs sich durch Destillation mit Wasserdampf ein öliges Körper abscheiden, welcher seinem Verhalten nach unzweifelhaft *Monochlorcrotonaldehyd* sein mußte. Er ist nämlich fähig, sich additionell mit Chlor zu verbinden, und das Produkt liefert mit Wasser ein krystallinisches Hydrat,  $C_4H_5Cl_2O + H_2O$ . Diese Krystalle stimmen nicht nur in der Zusammensetzung, sondern auch in allen Eigenschaften mit dem bekannten *Butyrychloralhydrat* überein und sind zweifellos damit identisch.

KRAMER und PINNER, die Entdecker des damals als Crotonchloral bezeichneten Körpers, waren ursprünglich von der Ansicht ausgegangen, daß er ähnlich dem gewöhnlichen Chloral eine  $CCl_2$ -Gruppe enthalten müsse. Später, namentlich als seine Zusammensetzung richtig erkannt worden war und die Erkenntnis sich Bahn brach, daß er wahrscheinlich durch eine Chloraddition entstehe, wurde die angeführte, lang fest gehaltene Ansicht durch andere Ansichten, die in vorgeschlagenen Formeln für das Butyrychloral ihren Ausdruck fanden, verdrängt, und gegenwärtig scheint die zuerst von PINNER und KLEIN als „wahrscheinlich“ aufgestellte Formel  $CH_3.CCl_2.CHCl.CHO$ , welche auch in die Handbücher von KOLBE-MEYER und BEILSTEIN übergegangen ist, die gewöhnlich angenommene zu sein.

Aus der vorstehend dargelegten Entstehung des Butyrychlorals aus einem Kondensationsprodukte, dessen Konstitution durch die eingangs angeführten Formeln I oder II ausgedrückt wird, folgt, daß diesem Körper eine der beiden Formeln:



zukommen muß, welche beide, wie man sieht, von der heute meist angenommenen Formel des Butyrychlorals abweichen. Es spitzt sich nun die Frage dahin zu, ob das Butyrychloral eine intakte  $CH_3$ -Gruppe enthält oder nicht. Die experimentelle Antwort auf diese Frage ist leicht zu geben. Wir haben zu diesem Zwecke untersucht, ob das Dichlorpropylen, welches durch eine einfache Reaktion aus Butyrychloral hervorgeht, bei der Oxydation Essigsäure liefert oder nicht.

Der Versuch hat ergeben, daß ersteres der Fall ist, d. h. daß durch Oxydation des Dichlorpropylens (aus dem Butyrychlorhydrate durch Kochen mit Soda dargestellt) mittels Chromsäuremischung in der That Essigsäure, und zwar als Hauptprodukt gebildet wird, und daran knüpft sich der Schluss, daß im Dichlorpropylen, wie auch im Butyrychloral eine intakte Methylgruppe enthalten ist.

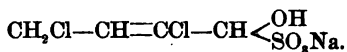
Für das Dichlorpropylen ist daraus die Konstitution noch nicht mit Sicherheit zu entnehmen, denn neben der am nächsten liegenden Formel  $CH_3.CH : CCl_2$  bietet sich auch

die andere  $\text{CH}_3\text{CCl}:\text{CHCl}$  als möglich dar. Dagegen darf die Konstitution des Butyrlchlorals als sicher festgestellt betrachtet werden. Sie entspricht der Formel  $\text{CH}_3\text{CHCl}.\text{CCl}.\text{CHO}$ , und damit ist zugleich die Konstitution der zahlreichen Derivate des Butyrlchlorals, z. B. des kürzlich von GARZAROLLI-THURNLACK daraus erhaltenen Trichlorbutylalkohols, ferner der Trichlorbuttersäure, der Trichlorangelactinsäure etc. aufgeklärt. (Mon.-Hefte f. Chem. 4. 531—38.)

**Wilh. Fosseck**, Darstellung acetonfreien Isobutyraldehyds. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 660—662.)

**Wilh. Fosseck**, Über ein dem Hydrobenzoin analoges Derivat des Isobutyraldehyds. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 663—78.)

**Konrad Natterer**, Über  $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyd, ein Kondensationsprodukt des Monochloraldehydes. Dieser Körper entsteht, wenn man Monochloraldehydhydrat mit einem Tropfen Schwefelsäure 15 Stund. lang auf  $100^\circ$  erhitzt. Aus dem gemischten öligen Reaktionsprodukte konnte er in Form einer leicht beweglichen, stark lichtbrechenden, bei  $86$  bis  $87^\circ$  (unter  $18$  mm Druck) siedenden Flüssigkeit erhalten werden. Nach der Theorie der Atomverkettung und nach Analogie mit den Kondensationen anderer Aldehyde ist dafür nur eine Strukturformel möglich, nämlich:  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CHO}$ , welche auch durch das Verhalten des Körpers bestätigt wird. Seine Aldehydnatur ergibt sich durch die starke Silberreduktion beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung, sowie durch die beim Kochen mit Kalilauge auftretende Rotfärbung und Harzabsonderung, durch die Absorption von Sauerstoffgas unter gleichzeitiger Säurebildung, und endlich durch die Fähigkeit, sich mit Natriumdisulfid zu verbinden:



Durch Reduktion mit Eisenfeile und Essigsäure entstehen als Hauptprodukte daraus Normalbutylalkohol und Crotonylalkohol, welcher letzterer durch Behandlung mit Brom und Wasser Butenylglycerin liefert. Die Oxydation mit Salpetersäure liefert Oxalsäure und Monochloressigsäure. Außerdem beschreibt der Vf. noch ein Bromadditionsprodukt, den  $\alpha\gamma$ -Dichlor- $\alpha\beta$ -dibrom-(normal-)butyraldehyd,  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHBr}-\text{CClBr}-\text{CHO}$ , ein Chlorwasserstoffadditionsprodukt: Trichlor-(normal-)butyraldehyd, und die daraus entstehende Trichlorbuttersäure. (Monatsh. f. Chem. 4. 539—53.)

**E. Flechsig**, Über Darstellung und chemische Natur des Cellulosezuckers. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 523—40.)

**Anton Franz Reibenschuh**, Über das Methylbiguanid und seine Verbindungen. Darstellung des schwefelsauren Methylbiguanidkupfers,  $(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_6)_2\text{Cu}.\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Darstellung des Methylbiguanidkupfers,  $(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_6)_2\text{Cu} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Methylbiguanid,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_6$ , und seine Salze. (Monatsh. f. Chem. 4. 388—94.)

**Friedr. Emich**, Über Äthylbiguanid und dessen Verbindungen:

schwefelsaures Äthylbiguanidkupfer,  $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_6)_2\text{Cu}.\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  
 Äthylbiguanidkupfer,  $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_6)_2\text{Cu}$ ;  
 Äthylbiguanid,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_6$ ;  
 neutrales schwefelsaures Äthylbiguanid,  $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_6)_2.\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ;  
 saures schwefelsaures Äthylbiguanid,  $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_6)_2.\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ;  
 neutrales salzsaures Äthylbiguanid,  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_6.\text{HCl}$ ;  
 saures salzsaures Äthylbiguanid,  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_6.2\text{HCl}$ ;  
 neutrales pikrinsaures Äthylbiguanid,  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_6.\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$ ;  
 saures pikrinsaures Äthylbiguanid,  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_6.2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$ ;  
 Äthylbiguanidnickel,  $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_6)_2\text{Ni}$ ;  
 schwefelsaures Äthylbiguanidnickel,  $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_6)_2\text{Ni}.\text{H}_2\text{SO}_4$ .

(Monatsh. f. Chem. 4. 395—408.)

**J. V. Janovsky**, Über Amidooxobenzolparasulfosäure. Darstellung derselben aus p-Nitrozobenzol-p-Sulfosäure. K-, Ba-, Sr- und Pb-Salz. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 652 bis 659.)

**Allen und Underwood**, Über ein Oxydationsprodukt des Diäthylbenzols. Die Vff. haben eine Untersuchung der Körper unternommen, welche entstehen, wenn man Äthylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken läßt. Außerdem haben sie die Konstitution der Diäthylbenzole untersucht, welche sich in dem zwischen  $175$  und  $185^\circ$  siedenden Anteile befinden. Der Kohlenwasserstoff wurde in eine Sulfosäure umgewandelt und das Barytsalz, welches im siedenden Alkohol am löslichsten war, in den Kohlenwasserstoff zurückgeführt, indem man es in einer geschlossenen Röhre mit Chlorwasserstoffsäure auf  $160$ — $180^\circ$  erhitzte. Dieser Kohlenwasserstoff siedete bei  $176$  bis  $179^\circ$ . Er gab bei der Oxydation durch Chromsäuremischung eine neue Säure, welche



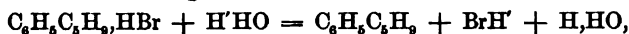
durch Krystallisation über Natriumsalz gereinigt wurde. Die hieraus abgeschiedene und aus Alkohol umkrystallisierte Säure bildet weiße Nadeln, welche, ohne zu schmelzen, bei 200—210° sublimieren. Durch weiter fortgesetzte Oxydation erhält man eine kleine Menge einer Säure, welche Isophthalsäure zu sein scheint. Wird der Kohlenwasserstoff durch Kaliumpermanganat oxydiert, so erhält man eine Säure, deren Silbersalz die Zusammensetzung des isophthalsäuren Silbers besitzt.

FRIEDEL und BAISOHN haben bereits durch Oxydation des Triäthylbenzols eine Säure von der Formel  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CO_2H \\ (CO_2H)_2 \end{smallmatrix}$  erhalten, und es ist wahrscheinlich, daß die durch

Oxydation des Diäthylbenzols erhaltene Säure die Formel  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO_2H \\ CH_2 \cdot CO_2H \end{smallmatrix}$  besitzt. Die Vff. betrachten diese Mitteilung nur als eine vorläufige und werden die Untersuchung fortsetzen. (Bull. Par. 40. 100—1.)

A. Renard, Über ein Isomeres des Laurols. Wenn man den Anteil des Harzöles, welcher bei der Destillation zwischen 180 und 200° übergeht, zu wiederholten Malen mit Schwefelsäure behandelt und dabei Sorge trägt, von Zeit zu Zeit das Obenschwimmende abzudestillieren, um die polymerisierten Produkte zu beseitigen, so erhält man eine ölige, von Schwefelsäure vollkommen unangreifbare Flüssigkeit; dieses Öl, mit Natronlange gewaschen und mehrmals über Natrium destilliert, besteht aus einem mit dem Laurol isomeren Kohlenwasserstoffe, der zwischen 193—195° siedet:  $C_{11}H_{16}$ ; Dampfdichte 5,37 (ber. 5,21); spez. Gewicht 0,858 bei 19°; löslich in rauchender Salpetersäure unter Temperaturerhöhung und Entwicklung nitroser Dämpfe; durch Zusatz von Wasser entsteht das Mononitroderivat,  $C_{11}H_{15}(NO_2)$ , als schweres orangefarbenes Öl. Durch gewöhnliche Salpetersäure wird der Kohlenwasserstoff in der Kälte kaum angegriffen; bei 80° beginnt die Reaktion unter Entwicklung nitroser Dämpfe. Erwärmt man das Gemenge im Wasserbade zwei Tage lang und dampft es dann ab, so erhält man eine zähe Masse, welche an mit Alkohol versetztes Wasser Isophthalsäure in Form eines weißen Pulvers abtrifft. Die Bildung derselben gestattet, die Konstitution des Kohlenwasserstoffes aufzustellen, welcher hiernach als ein m-Äthylpropylbenzol,  $C_6H_4(C_2H_5)(C_3H_7)^2$ , zu betrachten ist. Mit rauchender Schwefelsäure giebt der Kohlenwasserstoff eine Sulfosäure, deren Bariumsalz in siedendem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser sehr wenig löslich ist. Beim Abkühlen der heißen, noch wässrigen Lösung scheidet sie sich in Form weißer, sehr glänzender Krystallblättchen ab, welche, bei 100° getrocknet, die Formel  $(C_{11}H_{15}SO_3)_2Ba + H_2O$  haben. Dieses Salz giebt bei 175° sein Wasser ab. Bei der Behandlung des m-Äthylpropylbenzols mit rauchender Schwefelsäure bleibt eine kleine Menge eines Kohlenwasserstoffes (ungefähr 5 p. c.) ungelöst. Der Widerstand dieses Körpers gegen rauchende Schwefelsäure und gewöhnliche Salpetersäure zeigt, daß er ein Kohlenwasserstoff der Reihe  $C_nH_{2n-6}H_8$ , d. h. ein höheres Homologes der Hexahydride der Benzolreihe ist, deren Gegenwart der Vf. bereits früher unter den Destillationsprodukten des Kolophoniums angegeben hat. (C. r. 97. 328—330. [30.\*] Juli.)

F. W. Dafert, Derivate des Amylbenzols. Das Amylbenzol,  $C_6H_5CH(C_2H_5)_2$ , ist eine gegen Schwefel-, Salpeter- und Chromsäure sehr beständige Verbindung, welche nach erfolgtem Eintritte von Brom in die Seitenkette sehr leicht unter Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes  $BrH$  abspaltet. Daher verläuft auch die NIEDERIST'sche Reaktion in diesem Falle nicht der Regel entsprechend, sondern das Wasser spielt hier die Rolle der alkoholischen Kalilauge:



und die Existenz eines Alkohols fraglich erscheint.

Das Verhalten des Kohlenwasserstoffes gegen Brom und weiter gegen Wasser, resp. alkoholische Kalilösung hat die Entstehung folgender Derivate zur Folge: a. Monobromamylbenzol, flüssig, Siedep. 77—80°C. bei 40 mm Druck. b. Amylbenzol, flüssig, Siedep. 173°C. (wobei es polymerisiert wird). c. Diamylbenzol, flüssig, Siedep. 208—212°C. d. Das Dibromid,  $C_{11}H_{14}Br_2$ , flüssig (noch nicht rein erhalten).

Außerdem sind Derivate untersucht: a. Eine Monosulfosäure identifiziert durch ihr Bariumsalz, mit 1 1/2 aq krystallisierend. b. Ein Kohlenwasserstoff,  $C_{11}H_{16}$  (?) flüssig, Siedep. über 365°C.

Die dem Amylbenzol zukommende Eigenschaft des leichten Polymerisierens ist ein neuerlicher Beweis für die Existenz eines von PERKIN zuerst ausgesprochenen Gesetzes: „Die die Gruppe  $-CH:CH_2$  enthaltenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-14}$  haben die Fähigkeit, sich zu polymerisieren.“

Die Oxydation unter sonst gleichen Bedingungen verläuft höchst wahrscheinlich bei der ungesättigten Modifikation  $C_{11}H_{14}$  anders, als bei der gesättigten  $C_{11}H_{16}$ . (Monatsh. f. Chem. 4. 627—28.)

**Camille Vincent**, *Methylation der Phenole*. Das flüssige Methylchlorid, welches jetzt leicht zugänglich ist, gestattet, die Phenole in einer sehr einfachen und raschen Weise zu methylieren. Man verbindet sie mit Kali oder Natron, trocknet das erhaltene Produkt und leitet bei entsprechender Temperatur einen Strom Methylchloridgas hindurch; das methylierte Produkt destilliert dann, sobald die Temperatur hoch genug ist. Der Vf. hat diese Methode zur Darstellung des *Anisols*, *Methylparakresols* und zweier *Methylmaphthole* angewendet. (Bull. Par. 40. 106—7.)

**R. Benedikt und M. v. Schmidt**, Über die *Einwirkung von Chlor auf Pentachlorphenol*. Letzteres wurde durch Einwirkung von 1 Tl. Antimonchlorür auf 5 Tle. käufliches Trichlorphenol im Paraffinbade bei 200—220° dargestellt. Suspensiert man es in verdünnter Salzsäure und leitet Chlor ein, so bleibt es sehr lange unverändert, und erst nach mehrtägiger Einwirkung findet man es meist vollständig in ein dünnflüssiges, zu Thränen reizendes Öl verwandelt, welches auch bei längerem Stehen nicht erstarrt und nicht weiter untersucht wurde. Nur einmal wurde an Stelle dieses Öles ein festes Produkt erhalten, dessen Chlorbestimmung mit der Formel  $C_6Cl_5O$  übereinstimmte. Erwärmt man dasselbe mit Zinn und Salzsäure, so erhält man wieder Pentachlorphenol. Somit muß diese Verbindung als Pentachlorphenolchlor,  $C_6Cl_5.OCl$ , angesprochen werden. Gegen diese Auffassung spricht aber der niedrige Schmelzpunkt, wie sich aus der Vergleichung mit den Schmelzpunkten der bereits bekannten Chlor- und Bromderivate des Phenols ergibt:

|                            |          |                                 |      |
|----------------------------|----------|---------------------------------|------|
| Tribromphenol . . . . .    | 92°      | Tribromphenolbrom . . . . .     | 118° |
| Tetrabromphenol . . . . .  | 120°     | Tetrabromphenolbrom . . . . .   | 121° |
| Pentabromphenol . . . . .  | 222°     | Pentabromphenolbrom . . . . .   | 128° |
| Trichlorphenol . . . . .   | 67—68°   | Trichlorphenolchlor . . . . .   | 119° |
| Pentachlorphenol . . . . . | 185—187° | Pentachlorphenolchlor . . . . . | ?    |

Zudem ist von LANGER (Ber. Chem. Ges. 15. 1331) durch Chlorieren von Pentachloranilin in Eisessig ein Körper erhalten und als Hexachlorphenol,  $C_6H_2.OCl$ , bezeichnet worden, welcher bei 106° schmilzt und somit weit besser in die obige Reihe hineinpast. Die Vff. haben sich nun bemüht, LANGER's Hexachlorphenol direkt aus Phenol herzustellen, und zu diesem Zwecke 20 g Pentachlorphenol durch ganz gelindes Erwärmen in 150 ccm Eisessig gelöst, Chlor eingeleitet und hierauf in eine Schale ausgegossen. Nach 24 Stunden hatte sich der größte Teil des Reaktionsproduktes ausgeschieden; es wurde aus Petroleumäther umkrystallisiert und sodann analysiert und ergab die Formel  $C_6Cl_5O$ . Dieser Körper ist somit nicht das gesuchte Hexachlorphenolchlor, sondern ein Additionsprodukt desselben, *Hexachlorphenolchlorid*,  $C_6Cl_5O.Cl.Cl_2$ . Es bildet zollgroße, wohl ausgebildete, glänzende, farblose bis weingelbe Säulen, welche bei 102° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt destillieren. Von warmer Kalilauge wird es unter Zersetzung gelöst, aus der gelben Flüssigkeit fällt Salzsäure einen weißen voluminösen Niederschlag. Von Zinn und Salzsäure wird es zu Pentachlorphenol reduziert. Die vom Hexachlorphenolchlor abgegossenen eisessigsäuren Mutterlaugen wurden mit Wasser vermischt und mit Ligroin ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren des letzteren hinterblieb ein geringer Rückstand, welcher nach dem Umkrystallisieren einen Chlorgehalt von 70,03 p. c. besaß, bei ca. 100° schmolz und somit wahrscheinlich mit dem Hexachlorphenol LANGER's identisch ist. (Monatsh. f. Chem. 4. 606—9.)

**August Karl Richter**, *Zur Kenntnis der Thymolderivate*. Die durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch Carboxyl vom Thymol sich ableitende Säure ist, seit ihrer ersten Darstellung durch KOLBE, nicht wieder Gegenstand einer Untersuchung gewesen. Vf. stellte sich daher die Aufgabe, selbige einem eingehenden Studium zu unterziehen, in erster Linie aber eine ergiebige Darstellungsweise derselben zu ermitteln. Obgleich seine Versuche keinen befriedigenden Abschluss gefunden haben, so sind doch einige bemerkenswerte Resultate von allgemeinem Interesse erzielt worden.

KOLBE hat die *Thymotinsäure* nach dem für aromatische Oxy Säuren allgemein gültigen Verfahren erhalten, indessen hat derselbe seine 1874 modifizierte Methode auf das Thymol nicht angewandt; es lag daher nahe genug, letztere für die Darstellung der Thymotinsäure zu verwerten. Leitet man Kohlensäure über Thymolnatrium bei der gleichen Temperatur, bei welcher die Bildung der Salicylsäure aus Phenolnatrium und Kohlensäure sich vollzieht, so beobachtet man auch hier eine beträchtliche Kohlensäureabsorption, während Thymol entweicht; allein der Rückstand liefert nur Spuren von Thymotinsäure, das heißt: einer bei 118° schmelzenden, in heißem Wasser schwer löslichen, mit Eisenchlorid sich violett färbenden Säure. Zahlreiche Versuche, die bei verschiedenen Temperaturen unternommen wurden, änderten nicht das geringste an diesem Resultat.

Mehr zu versprechen schien die jüngst von HENTSCHEL (S. 178) aufgefundene Reaktion, der zufolge Äthylphenyl- und Diphenylcarbonat mit geeigneten Alkalikohlolaten glatt in Salicylsäure übergehen. Danach stand zu erwarten, daß das Äthylthymyl-, resp. Dithy-

mylcarbonat unter Einhaltung der von HENTSCHEL gegebenen Bedingungen Thymotinsäure liefern würde.

Beide genannten Äther sind bis jetzt noch nicht beschrieben und analysiert. Das *Äthylthymolcarbonat* wurde durch Einwirkung von chlorkohlensaurem Äthyl auf Thymolnatrium und das *Dithymylcarbonat* durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Thymolnatrium erhalten.

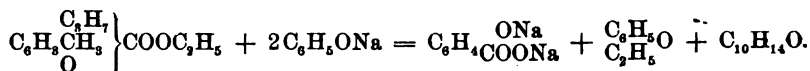
*Einwirkung von Natriumphenylat und Alkoholat auf Äthylthymylcarbonat.* Wird 1 Mol. trockenes Phenolnatrium mit 1 Mol. oben genannten Äthers gemischt und in einer Retorte im Ölbade auf 200° erhitzt, so findet ein lebhaftes Sieden des Gemisches statt, und im übergelassenen Destillate macht sich der angenehme Geruch nach Phenetol bemerkbar. Der feste Rückstand wurde genau nach dem von KOLBE und LAUTEMANN für die Darstellung der Oxyssäuren befolgten Reinigungsverfahren behandelt, nämlich in warmem Wasser gelöst, angesäuert, mit kohlensaurem Ammon geschüttelt und das Ammoniumsals durch Salzsäure zerlegt. Arbeitet man mit einer konzentrierten Flüssigkeit, so gesteht hierbei der ganze Inhalt des Becherglases zu einer breiigen Krystallmasse. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle wird dieselbe in Form von schönen, glänzend weißen Nadeln mit leichter Mühe rein erhalten. Die Säure schmilzt bei 154°, giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und läßt sich sublimieren. Ihre Leichtlöslichkeit in heißem Wasser, der abweichende Schmelzpunkt, vor allem aber ein direkter Vergleich mit der, mittels der KOLBE'schen Synthese aus Thymol, Natrium und Kohlensäure dargestellten Thymotinsäure, erwiesen zur Evidenz die gründliche Verschiedenheit beider Säuren. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen beweisen ferner, daß auch keine isomere Thymotinsäure in Frage kommen kann; im Gegenteil konstatieren sie, im vollsten Einklange mit den oben beschriebenen Eigenschaften, daß die Verbindung *Salicylsäure* ist. Die Säure wurde in den Methyläther übergeführt und dessen Identität mit dem salicylsauren Methyläther festgestellt, und weiter erhielt man beim Erhitzen der Säure im Rohre mit verdünnter Schwefelsäure als Spaltungsprodukte Phenol und Kohlensäure.

Dies überraschende Resultat bestimmte den Vf., einmal das diesbezügliche Verhalten der Alkalialkoholate in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, zum anderen, um weitere Anhaltspunkte für die Bildungsweise der so dargestellten Salicylsäure zu gewinnen, diese Reaktion mit größeren Mengen und unter Berücksichtigung aller dabei auftretenden Produkte zu wiederholen. Bei einem zweiten Versuche wurden 62 g des Äthylthymylcarbonats mit der äquivalenten Menge von 32,5 g Natriumphenylat in Wechselwirkung gebracht. Die Dauer der Einwirkung betrug acht Stunden, während die Temperatur auf 200–210° gehalten wurde. Durch einen konstanten, trockenen Wasserstoffstrom war dafür gesorgt, daß keine Verkohlung des Gemisches stattfinden und die flüchtigen Öle leicht übergetrieben werden konnten. Das Destillat wurde mit verdünnter Natronlauge extrahiert, um die Phenole fortzunehmen. Von letzteren wurden durch Ansäuern etc. isoliert: 4 g kryst. Phenol (175–185°) ein kleiner zwischen 190–220° siedender Anteil, wahrscheinlich ein Gemisch des vorhergehenden mit dem folgenden repräsentierend, und 6 g kryst. Thymol (Siedepunkt 225–230°). Die in Natronlauge unlösliche Partie des Destillates lieferte nach mehrmaligem Rektifizieren 7 g bei 171–178° siedenden Phenetols und 4 g eines nach Phenetol riechenden, zwischen 190–230° übergehenden, leicht beweglichen Liquidums, welches sich in zwei Fraktionen, eine zwischen 180–195°, eine andere zwischen 195–230° übergehende, trennen ließ. Vf. glaubt, die ganze zwischen 190–230° destillierende Portion als ein Gemisch von vorherrschend Phenetol mit Thymol ansprechen zu dürfen.

Was den braunen, zähfesten Rückstand anlangt, so löst sich derselbe in warmem Wasser bis auf ein Öl, das leicht abgehoben werden kann. Nach wiederholter Rektifikation lieferte es 29 g ganz reines, bei 227–231° siedendes Thymol, und einen geringen bei 235–250° destillierenden Rest, der wahrscheinlich etwas, der Reaktion entgangenes, Äthylthymylcarbonat enthält.

Die vom Öle getrennte, alkalische Flüssigkeit ergab nach dem Ansäuern eine Fällung, aus welcher durch Umkrystallisieren circa 12 g reine, bei 154° schmelzende Salicylsäure gewonnen wurden, im Filtrat konnten durch Extrahieren mit Äther 6 g kryst. Phenol (Siedepunkt 184–187°) isoliert werden.

Obschon die obigen Versuche keine vollständige Rechenschaft über den Vorgang abzugeben vermögen, so geht doch z. B. an der Hand der zurückgewogenen Mengen Thymol hervor, daß dies größtenteils als solches, ohne mit Natrium in Verbindung zu treten, bei der Spaltung des Äthers ausgeschieden wird. Vergleicht man ferner die gebildeten Mengen von Salicylsäure und Phenetol, so ist hier eine Abhängigkeit beider voneinander nicht zu verkennen. Zu ihrer Entstehung muß ungefähr das gleiche Gewicht Phenol in Anspruch genommen worden sein, und die Reaktion scheint sich demnach teilweise nach folgender Gleichung vollzogen zu haben:



In derselben Weise wurde mit Natriumäthylat und Natriumthymolat operiert, allein das Experiment hat keine der gehegten Erwartungen bestätigt. Weder mit dem einen, noch anderen Agens konnte Thymotinsäure, ja überhaupt eine Säure ausfindig gemacht werden. Der Rückstand schied stets Thymol aus und gab mit Salzsäure eine lebhaft Kohlensäureentwicklung; Beweis genug, daß anderweitige Zersetzungen eingetreten waren.

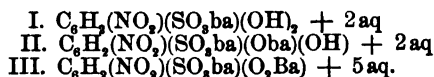
*Einwirkung von Alkalialkoholaten auf Dithymylcarbonat.* Hier ist vor auszuschicken, daß das Natriumäthylat auf den Thymolkohlensäurethymoläther in ganz gleicher Weise wie auf den soeben erwähnten Thymolkohlensäureäthyläther einwirkt. Die Zersetzung geht schon zwischen 170–180° vor sich. Thymol wird zurückgebildet, und beim Ansäuern der alkalischen Lösung des Rückstandes ist, außer lebhafter Entwicklung von Kohlensäure, keine andere Säure wahrzunehmen. Dauerte die Einwirkung nicht zu lange Zeit, so wird ein Teil unzersetzten Äthers zurückgewonnen. Ebenso reagiert dieser Äther beim Verschmelzen mit Natronhydrat im Silbertiegel oder in der Retorte. Die Zersetzung tritt im letzteren Falle bereits bei 180° ein. Das korrespondierende Phenolderivat hat hingegen HENTSCHEL glatt Salicylsäure geliefert. Beim Erhitzen gleicher Moleküle von Natriumphenylat und *Dithymylcarbonat* macht sich alsbald eine Reaktion bemerkbar, sobald die Temperatur des Ölbadens auf 180–190° steigt. Der Rückstand — ein Destillat ist beim Einhalten dieser Temperatur nicht vorhanden — in der üblichen Weise behandelt, bestand aus zurückgebildetem Thymol und einer geringen Menge blaßroter Flocken, die nach dem Eindampfen der ammoniakalischen Flüssigkeit mit Salzsäure ausgefallen waren. Ein Teil dieser Flocken löste sich in heißem Wasser und konnte als Salicylsäure charakterisiert werden, ein geringer Teil löste sich darin, sowie in Säuren, nicht, wohl aber in Alkalien und schmolz bei 225–227°.

Wie diese Versuche darthun, zeigen die beiden beschriebenen Kohlensäureäther des Thymols mit den entsprechenden des Phenols inbetracht ihrer Umsetzungen mit den Natriumalkoholaten gar keine Analogie. Interessant ist die Bildung von Salicylsäure durch Einwirkung von Phenolnatrium.

Schließlich hat Vf. versucht, aus den Thymolaldehyden Thymotinsäure zu gewinnen. Das Thymol liefert mit der Chloroformreaktion zwei Aldehyde und einen braunen, unter dem Mikroskope krystallinischen Körper, dem ein roter Farbstoff anhaftet. (Journ. prakt. Chem. 27. 503–11.)

**R. Benedikt und M. v. Schmidt,** Über die Verdrängung von Brom durch Chlor im Tribromresorcin. Behandelt man in Wasser suspendiertes Tribromresorcin mit Chlorgas, so bildet sich ein Derivat des Monochlordibromresorcins. Stellt man den Versuch dagegen in eisessigsaurer Lösung an, so wird in der Siedehitze alles Brom ausgeschieden, beim Erkalten scheidet sich eine geringe Menge Chloranil in gelben Blättchen aus. Die Mutterlauge giebt beim Verdunsten Krystalle, welche mit geringen Mengen eines zu Thränen reizenden Oles vermenget sind. Entfernt man letzteres durch Absaugen und krystallisiert aus heißem Wasser um, so erhält man reines Trichlorphenol. Somit ist nachgewiesen, daß Brom in organischen Verbindungen unter Umständen vollständig durch Chlor ersetzt werden kann. (Monatsh. f. Chem. 4. 604.)

**K. Hazura,** Über Nitroresorcinsulfosäure. Nitroresorcin vom Schmelzpunkt 115° gab mit konzentrierter Schwefelsäure, auf 80–90° erhitzt, außer der Nitroresorcinsulfosäure ein krystallinisches Nebenprodukt,  $\text{C}_{12}\text{H}_4(\text{NO}_2)_2(\text{OH})_4$ , das *Dinitrodiuresorcin*. Von der Sulfosäure wurden drei Barytsalze dargestellt und analysiert:

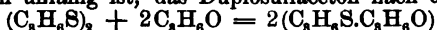


Die Säure giebt kein Bromderivat. Beim Bromieren, sowohl in essigsaurer, als auch in wässriger Lösung wird die Sulfogruppe abgespalten und durch Brom ersetzt. Man erhält das bei 147° schmelzende, von WESELSKY beschriebene Dibromnitroresorcin. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht *Amidoresorcinsulfosäure*. (Monatsh. f. Chem. 4. 610–15.)

**R. Benedikt und M. v. Schmidt,** Über die Einwirkung von Jodkalium auf Tribromphloroglucin. Diese Einwirkung ist ziemlich energisch, und der Verlauf derselben von den Mengenverhältnissen abhängig. Kocht man 1 Tl. Tribromphloroglucin (1 Mol.) mit 15 Tln. Wasser und 0,8–1 Tl. Jodkalium (2–2½ Mol.), so bildet sich Bromdijodphloroglucin,  $\text{C}_6\text{Br}_2\text{J}_2(\text{OH})_2$ . Derselbe Körper entsteht in geringer Menge, wenn man zwei, drei oder vier Moleküle Jodkalium anwendet. Die Bildung eines Trijodphloroglucins

wurde nie beobachtet. Kocht man endlich mit sieben Molekülen Jodkalium, so entsteht ausschließlich diese Verbindung. (Monatsh. f. Chem. 4. 605—6.)

**W. Spring**, *Einige Beobachtungen über das Duplothiaceton (Duplosulfacetone)*. WISLIGENUS (1869) ließ ein Molekül Phosphorsulfid auf sechs Moleküle Aceton einwirken. Er erhielt einen Körper, welcher bei der fraktionierten Destillation zuerst unverändertes Aceton, dann eine sehr übelriechende Flüssigkeit und zuletzt eine große Menge eines gelben, zwischen 183 und 185° siedenden Öles gab. Diese letztere Substanz entspricht der Formel des Thiacetons,  $C_4H_5S$ , aber die Dampfdichte entspricht nur der Formel  $(C_4H_5S)_2$ . Dies ist das Duplosulfacetone. WISLIGENUS beschränkt sich auf die Mitteilung, daß dieser Körper unlöslich in Wasser, löslich in Äther und Alkohol ist und mit Quecksilberchlorid einen voluminösen Niederschlag giebt, daß ihm durch Kupfer bei 200° der Schwefel entzogen werden kann. CLAUS und KÜTZKE (Ber. Chem. Ges. 8. 532) erhielten denselben Körper, indem sie Isopropylmercaptan durch Chromsäure oxydierten. Sie zeigten ferner die Umwandlung desselben durch Salpetersäure in Isopropylsulfonsäure,  $(CH_3)_2CH.SO_3H$ . Der Vf. hat sich mit der Untersuchung des Duplosulfacetons von neuem beschäftigt. Phosphorpentasulfid reagiert in der Kälte leicht auf Aceton. Es ist indes besser, gelinde zu erwärmen. Das Reaktionsprodukt teilt sich in zwei Schichten: die obere, unlöslich in Wasser, enthält Schwefelverbindungen, die untere, löslich in Wasser, besteht zum größten Teile aus Phosphorsäure und einigen phosphorhaltigen Äthern. Die obere Schicht wurde in einem Wasserdampfstrom unter 2 Atm. Druck destilliert. Auf diese Weise konnten die flüchtigen Produkte von einer amorphen, festen, beim Erhitzen sich leicht zersetzenden Masse getrennt werden. Durch fraktionierte Destillation konnte man das Duplosulfacetone von Methylmercaptan, Isopropylmercaptan und einer Flüssigkeit ohne konstanten Siedepunkt trennen, welche sich kontinuierlich in Duplosulfacetone und in Aceton zersetzte, sobald man sie der Destillation unterwarf. Diese letztere Flüssigkeit ist nicht etwa eine Lösung von Duplosulfacetone in Aceton, denn weder durch Wasser noch durch Natriumdisulfid konnte man daraus Aceton abscheiden; es ist vielmehr eine molekulare Verbindung von der Formel  $C_4H_5S.C_3H_7O$ , also ein intermediäres Glied zwischen dem Aceton und dem Duplosulfacetone. Man könnte sie *Oxysulfacetone* nennen. Dieses konnte auf synthetischem Wege, d. h. durch Vermischen von Aceton und Duplothiaceton nicht erzeugt werden; man erhält in diesem Falle nur eine Lösung des letzteren, welcher man durch Wasser das Aceton leicht entziehen kann. Es folgt hieraus, daß das Aceton unfähig ist, das Duplosulfacetone nach der Gleichung:



zu depolymerisieren, und es ist wahrscheinlich, wenn nicht gewiß, daß das Duplosulfacetone, welches man nach der Reaktion von WISLIGENUS erhält, zum großen Teile ein Zersetzungsprodukt des zuerst gebildeten Oxysulfacetons ist. Der Vf. bemerkt hierzu, daß während der fraktionierten Destillation des Rohproduktes von der Darstellung nach WISLIGENUS eine konstante Entwicklung von Schwefelwasserstoff stattfindet.

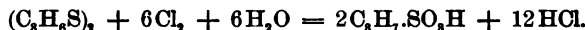
Durch naszierenden Wasserstoff (Natriumamalgam) wird das Duplosulfacetone in *Isopropylmercaptan* umgewandelt nach der Gleichung  $(C_4H_5S)_2 + 2H_2 = 2C_4H_5S$ . Diese Reaktion zeigt, daß das Duplothiaceton zur Klasse der Acetone gehört, weil es sich mit Wasserstoff in den ihm entsprechenden Sulfoalkohol umwandelt.

Aus dem Rohprodukte der Darstellung des Duplosulfacetons konnte noch ein Körper isoliert werden, auf welchen naszierender Wasserstoff ohne Einfluß ist. Die Analyse zeigte, daß derselbe eine molekulare Verbindung des Duplothiacetons und eines Körpers von der Formel  $C_6H_{10}S$  ist. Erwägt man, daß ein Molekül Duplosulfacetone diesen Körper unter Abscheidung von  $H_2S$  nach der Gleichung  $(C_4H_5S)_2 - H_2S = C_6H_{10}S$  geben kann, so kann man sich leicht Rechenschaft von der Bildung dieser Substanz bei der fraktionierten Destillation des Rohproduktes der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Aceton geben, und man wird zu gleicher Zeit die Ursache von der Schwefelwasserstoffentwicklung während dieser Destillation erkennen. Der Körper  $C_6H_{10}S$  entspricht dem Mesityloxid,  $C_6H_8O_2$ ; man könnte ihn deshalb *Mesitylsulfid* nennen.

Der Vf. hat ferner die Oxydationsprodukte des Oxythiacetons und der dasselbe begleitenden Körper untersucht. Unterwirft man ein Gemenge derselben der Einwirkung von Salpetersäure, so tritt eine sehr lebhafte Reaktion ein, welche man durch Verdünnen mit Wasser mildert. Es entwickelt sich hierbei ein Gemenge von Stickstoffdioxyd,  $NO_2$ , Stickoxyd  $NO$ , Stickstoff und Kohlensäure. Destilliert man das Oxydationsprodukt, so erhält man viel Essigsäure, Ameisensäure und eine beträchtliche Menge Cyanwasserstoffsäure. In dem Rückstände von der Destillation finden sich Oxalsäure, Isopropylsulfonsäure,  $(C_3H_7SO_3H)$ , Methylsulfonsäure,  $(CH_3SO_3H)$ , und eine Nitrosulfonsäure von der Formel  $C_6H_{10}SO_3H(NO)$ , endlich eine Nitrosulfonsäure, deren Formel wegen Mangel an Material nicht festgestellt werden konnte. Es ist klar, daß die Essigsäure und die Ameisensäure durch Oxydation des dem Oxythiaceton beigemengten Acetons entstehen.

Die Isopropylsulfonsäure und Methylsulfonsäure ihrerseits entstehen durch Oxydation des Thiacetons und der Mercaptane, welche es begleiten. Was den Körper  $C_3H_7SO_2H(NO)_2$  betrifft, so stammt er wahrscheinlich von dem Thiophoron,  $C_3H_4S$ , welches bis jetzt noch unbekannt ist, her. Wenn diese Annahme richtig ist, so wäre nachgewiesen, daß bei der Reaktion des Phosphorpentasulfids auf Aceton und vielleicht auch während des Siedens des Duplothiacetons eine Schwefelverbindung des Phorons entsteht, welche dem Produkte, das sich durch Wasserverlust aus dem Aceton bildet, analog ist.

Durch Einwirkung von Chlor auf das Duplosulfacetone und auf die Körper, welche es begleiten, bei Gegenwart von Wasser bildet sich zuerst eine beträchtliche Menge Isopropylsulfonsäure,  $C_3H_7SO_2H$ . Hiernach wirkt das Chlor auf das Duplothiaceton nach der Gleichung:



Außer dieser Säure entsteht noch eine sehr große Quantität Isopropylsulfonsäurechlorid nach der Gleichung:



Endlich erhält man noch in ziemlich gleicher Menge zwei gechlorte Derivate von der Formel  $C_3H_7SClO$  und  $C_3H_7SCl_2O$ . Es ist möglich, daß diese Körper von dem Mesitylsulfid (s. o.) derivieren, allein mit Bestimmtheit läßt sich hierüber nichts aussprechen, da die Eigenschaften des letzteren selbst unbekannt sind. (Bull. Par. 40. 66—71.)

## Elektrolytische Studien.

von

HANS JAHN.

(Schluß.)

B.

Versuche mit der Lösung  $ZnSO_4 + 200H_2O$ .

Spezifische Wärme der Lösung nach J. THOMSEN 0,952.

|                                                       |                |
|-------------------------------------------------------|----------------|
| I. Gewicht des an der Kathode ausgeschiedenen Zinks   | 0,0611 g       |
| Entwickelte Wärmemenge                                | 0,059 712 cal  |
| II. Gewicht des an der Kathode ausgeschiedenen Zinks  | 0,0667 g       |
| Entwickelte Wärmemenge                                | 0,059 582 cal  |
| III. Gewicht des an der Kathode ausgeschiedenen Zinks | 0,0486 g       |
| Entwickelte Wärmemenge                                | 0,051 664 cal. |

Es beträgt also die während der Abscheidung von einem Gramm Zink entwickelte Wärmemenge:

|                   |
|-------------------|
| I. 0,977 cal      |
| II. 0,893 „       |
| III. 1,060 „      |
| Mittel 0,977 cal. |

Diese beiden Versuchsreihen lehren, daß während der Abscheidung eines Äquivalentgewichtes Kupfer, resp. Zink aus den Sulfaten die Wärmemengen:

57,372 cal,

beziehungsweise:

31,608 cal

entwickelt werden. Es verhalten sich nun aber diese beiden Wärmetönungen zu einander, wie:

1 : 1,81,

während sich die betreffenden Affinitäten:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} (Zn, O, SO_2, aq) &= 53,005 \text{ cal} \\ \frac{1}{2} (Cu, O, SO_2, aq) &= 27,98 \text{ „} \end{aligned}$$

zu einander umgekehrt verhalten wie:

1 : 1,89.

Es geht also daraus hervor, daß die durch den Leitungswiderstand oder sonstige sekundäre Einflüsse zerstörten, oder besser gesagt, in Wärme umgesetzten Elektrizitäts-

mengen sich zu einander umgekehrt verhalten wie die Affinitäten der in betracht kommenden Ionen.

Nehmen wir ferner an, die gesamten, der Batterie bei den besprochenen Zersetzungen entzogenen Elektrizitätsmengen würden in äquivalente Wärmemengen umgesetzt, so würden dieselben betragen:

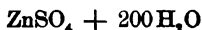
$$\begin{aligned} \text{für ZnSO}_4 &: 31,608 + 53,005 = 84,613 \text{ cal} \\ \text{für CuSO}_4 &: 57,372 + 27,98 = 85,352 \text{ „} \end{aligned}$$

Es wäre also trotz der Verschiedenheit der durch den Strom zu leistenden chemischen Arbeit der gesamte Energieverlust der Kette in beiden Fällen derselben, das FARADAY'sche Gesetz wäre also auch unter der Annahme einer bestimmten, durch den Strom zu überwindenden Affinität zwischen den Ionen vollkommen verständlich.

Vf. hat dieses Resultat noch einer weiteren Prüfung unterzogen. Wenn die in dem Elektrolyt durch den Leitungswiderstand, sekundäre Prozesse u. dergl. in Wärme umgesetzte Elektrizitätsmenge in der That um so geringer ist, eine je größere Affinität die betreffenden Ionen zu einander haben, so muß notwendiger Weise bei der Elektrolyse des Kupfersulfates und des Zinksulfates zwischen Kupfer-, resp. Zinkelektroden die entwickelte Wärmemenge für beide Salze gleich groß sein. Denn es ist ja klar, daß, wenn die durch die Auflösung der Anode unter Zurückbildung des ursprünglichen Salzes bedingte Wärmetönung in demselben Maße steigt, als die durch den Leitungswiderstand bedingte Wärmeentwicklung fällt, die Gesamtwärmeentwicklung in allen Fällen dieselbe bleiben muß.

Die Versuche wurden ganz in der früher beschriebenen Weise ausgeführt, nur verwendete Vf. statt der Platinelektroden Kupfer-, resp. Zinkelektroden. Um ein Urteil darüber zu gewinnen, in welcher Ausdehnung die Voraussetzung von der unveränderten Zusammensetzung der Lösung erfüllt wurde, bestimmte er bei jedem Versuche sowohl die Gewichtszunahme der Kathode, als auch die Gewichtsabnahme der Anode. Beide waren in allen Fällen sehr angenähert gleich groß.

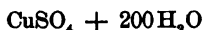
So fand Vf., um ein Beispiel anzuführen, bei der Elektrolyse der Lösung:



Gewichtszunahme der Kathode 0,1030 g

Gewichtsabnahme der Anode 0,1020 „

und bei der Elektrolyse der Lösung:



Gewichtszunahme der Kathode 0,1032 g

Gewichtsabnahme der Anode 0,1044 g.

Als Elektrizitätsquelle diente ein BUNSEN'sches Chromsäureelement. Vf. führte, um das Detail nicht unnötig zu häufen, von den zahlreichen Versuchen dieser Art, die er ausgeführt hat, nur einige wenige an.

#### A.

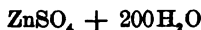
Versuche mit der Lösung  $\text{CuSO}_4 + 200\text{H}_2\text{O}$ .

|                                         |              |
|-----------------------------------------|--------------|
| I. Gewicht des abgeschiedenen Kupfers   | 0,1038 g     |
| Entwickelte Wärmemenge                  | 0,13100 cal  |
| II. Gewicht des abgeschiedenen Kupfers  | 0,1115 g     |
| Entwickelte Wärmemenge                  | 0,13944 cal  |
| III. Gewicht des abgeschiedenen Kupfers | 0,1135 g     |
| Entwickelte Wärmemenge                  | 0,13852 cal. |

Es werden also während der Abscheidung eines Grammes Kupfer aus der besagten Kupfersulfatlösung:

|                  |
|------------------|
| I. 1,262 cal     |
| II. 1,251 „      |
| III. 1,222 „     |
| Mittel 1,244 cal |

entwickelt. Drei ganz analoge Versuche mit der Lösung:



ergaben folgende Resultate:

|                                       |              |
|---------------------------------------|--------------|
| I. Gewicht des abgeschiedenen Zinks   | 0,1025 g     |
| Entwickelte Wärmemenge                | 0,12647 cal  |
| II. Gewicht des abgeschiedenen Zinks  | 0,1254 g     |
| Entwickelte Wärmemenge                | 0,15577 cal  |
| III. Gewicht des abgeschiedenen Zinks | 0,1025 g     |
| Entwickelte Wärmemenge                | 0,12742 cal. |

Es ergeben sich daraus für die während der Abscheidung eines Grammes Zink entwickelte Wärmemenge folgende Werte:

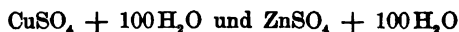
|                   |
|-------------------|
| I. 1,234 cal      |
| II. 1,242 „       |
| III. 1,243 „      |
| Mittel 1,239 cal. |

Berechnet man daraus die Wärmemengen, welche während der Abscheidung eines Äquivalentgewichtes der beiden Metalle frei werden würden, so erhält man:

|                     |            |
|---------------------|------------|
| für $\text{CuSO}_4$ | 39,497 cal |
| für $\text{ZnSO}_4$ | 39,958 „   |

also vollständig unserer Voraussetzung gemäß ergeben sich für beide Salze dieselben Werte.

Es mag nicht unerwähnt bleiben, daß sich diese Wärmetönungen mit der Konzentration der Lösung wenig ändern. Vf. führte je zwei Versuche mit den Lösungen:



aus, und zwar fand er für die Wärmetönung während der Abscheidung eines Grammes des betreffenden Metalles:

für  $\text{CuSO}_4$ :

|                   |
|-------------------|
| I. 1,189 cal      |
| II. 1,189 „       |
| Mittel 1,189 cal. |

für  $\text{ZnSO}_4$ :

|                   |
|-------------------|
| I. 1,209 cal      |
| II. 1,216 „       |
| Mittel 1,212 cal. |

Es berechnet sich also für die während der Abscheidung eines Äquivalentgewichtes des betreffenden Metalles entwickelte Wärmemenge:

|                     |           |
|---------------------|-----------|
| für $\text{CuSO}_4$ | 37,75 cal |
| für $\text{ZnSO}_4$ | 39,39 „   |

also im wesentlichen dieselben Werte, wie bei den früheren Versuchen.

Vf. hat endlich noch eine Versuchsreihe mit einer Silbernitratlösung von der Konzentration:



ausgeführt. Es waren diese Versuche mit einigen Schwierigkeiten verbunden, da das Silber an der Kathode sich nicht in dichten Schichten, sondern in feinen Blättchen abschied, welche herabfielen, so daß die Bestimmung des metallisch ausgeschiedenen Silbers nicht genau durchführbar war. Vf. benutzte daher zur Bestimmung der während des Versuches zersetzten Salzmenge nur den Gewichtsverlust der Anode.

Die Resultate der drei vom Vf. ausgeführten Versuche waren folgende:

|                                |              |
|--------------------------------|--------------|
| I. Gewichtsverlust der Anode   | 0,4488 g     |
| Entwickelte Wärmemenge         | 0,13707 cal  |
| II. Gewichtsverlust der Anode  | 0,5566 g     |
| Entwickelte Wärmemenge         | 0,18053 cal  |
| III. Gewichtsverlust der Anode | 0,5443 g     |
| Entwickelte Wärmemenge         | 0,17316 cal. |

Die Versuche ergeben mithin für die während der Abscheidung eines Grammes Silber entwickelte Wärmemenge:

|                   |
|-------------------|
| I. 0,305 cal      |
| II. 0,324 „       |
| III. 0,318 „      |
| Mittel 0,316 cal. |



Es berechnet sich also für die während der Abscheidung eines Äquivalentgewichtes Silber entwickelte Wärmemenge der Wert:

34,03 cal.

Der Wert kommt dem für das Zink- und Kupfersulfat erhaltenen ziemlich nahe. Dafs er etwas geringer ausfällt, könnte, ausser durch die Ungenauigkeit der Methode, noch durch folgenden Umstand erklärt werden.

Nach den Versuchen von HITTORFF über die Wanderung der Ionen wird bei der Elektrolyse des Kupfersulfates und des Zinksulfates ein gleicher Anteil der lebendigen Kraft in kinetische Energie der Ionen verwandelt; es wandern gleiche Mengen von Kupfer und von Zink zu der Kathode, nämlich:

für Kupfer 0,356  
für Zink 0,364 } Teile des Äquivalentes.

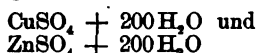
Für das Silber trifft das aber nicht zu. Bei der Elektrolyse des Silbernitrates wandern:

0,074 Teile des Äquivalentes

zu der Kathode, es wird mithin ein gröfserer Anteil der in Gestalt von Elektrizität der Lösung zugeführten lebendigen Kraft in kinetische Energie der Teilmodule verwandelt, es kann mithin nur ein geringerer Anteil derselben in Wärme umgesetzt werden.

Vf. hat endlich im Anschlusse an die bisher besprochenen Versuchsreihen einige Versuche über die Elektrolyse gemischter Lösungen ausgeführt.

Es wurden die beiden Lösungen



zu gleichen Teilen mit einander gemischt und eine abgewogene Menge dieser Lösung innerhalb des Kalorimeters zwischen Platinelektroden durch den Strom von zwei BUNSEN'schen Chromsäureelementen elektrolysiert.

Ein Vorversuch ergab in vollständiger Übereinstimmung mit den älteren Beobachtungen von POGGENDORFF und MAGNUS, dafs die Metallabscheidung an der Kathode aus reinem Kupfer bestand, während Zink in derselben nicht nachgewiesen werden konnte. Es ergab sich ferner der Unterschied, dafs, während aus der reinen Kupfersulfatlösung das Metall vollkommen dicht abgeschieden wurde, der Metallniederschlag bei der Elektrolyse der gemischten Lösung nur zum Teil aus dichtem Kupfer bestand, während ein anderer Teil des Kupfers sich in lockerer, schwammiger Gestalt abgeschieden hatte. Es mußte daher die Gewichtsbestimmung des abgeschiedenen Kupfers in der Weise ausgeführt werden, dafs man den Metallniederschlag in verdünnter Salpetersäure auflöste und die Menge des aus dieser Lösung durch Kaliumhydroxyd gefällten Kupferoxydes wog.

Vf. fand, dafs während der Abscheidung eines Grammes Kupfer aus der gemischten Lösung:

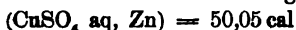
1,736 cal

entwickelt wurden.

Die Abscheidung des reinen Kupfers an der Kathode kann in zweifacher Weise gedeutet werden. Entweder man nimmt mit FAVRE an, der Strom zerlege zunächst das leichter zersetzliche Kupfersulfat und lasse das Zinksulfat intakt, oder man deutet mit HITTORFF den Vorgang in der Weise, dafs man annimmt, beide Salze würden zu gleichen Teilen zerlegt, das Zink löse sich aber an der Kathode in der Kupfersulfatlösung unter Abscheidung einer äquivalenten Menge Kupfer wieder auf. Abgesehen davon, dafs die letztere Deutung dem FARADAY'schen Gesetze besser entspricht, scheint auch das Aussehen des abgeschiedenen Kupfers den Gedanken an eine sekundäre Abscheidung eines Teiles desselben sehr nahe zu legen.

Eine thermochemische Entscheidung über die Zulässigkeit der einen oder der anderen Deutung des Vorganges ist wegen einer sonderbaren Eigenschaft der aufzulösenden Gleichung nicht zu erbringen.

Nehmen wir an, von dem einen Gramm Kupfer, welches aus der gemischten Lösung abgeschieden wurde, seien  $x$  Teile durch den Strom direkt abgeschieden worden,  $(1-x)$  Teile dagegen durch die sekundäre Auflösung des zunächst abgeschiedenen Zinks in der Kupfersulfatlösung. Da nach THOMSEN die Wärmetönung:



ist, so entspricht der Ausfällung eines Grammes Kupfer durch metallisches Zink aus der Sulfatlösung die Wärmetönung:

0,788 cal.

Wir erhalten mithin die Gleichung:

$$1,807x + (1-x) 0,788 + (1-x) \frac{65}{63,5} 0,977 = 1,736.$$

Der dritte Summand entspricht der Wärmetönung, welche durch die ursprüngliche Abscheidung des Zinks durch den Strom bedingt ist. Lösen wir diese Gleichung in bezug auf  $x$  auf, so erhalten wir:

$$0,02x = -0,051,$$

d. h. sehr angenähert:

$$x = \frac{0}{0}.$$

Die Gleichung besitzt also unendlich viele Wurzeln, woraus das merkwürdige Resultat folgen würde, daß bei der Elektrolyse eines Gemenges von Zinksulfat und Kupfersulfat stets dieselbe Wärmemenge entwickelt wird, unabhängig von dem Verhältnisse, nach welchem die beiden Lösungen mit einander gemischt werden, nach welchem also auch die beiden Metalle sich aller Wahrscheinlichkeit nach zunächst an der Kathode abscheiden. Eine unerläßliche Voraussetzung ist natürlich, daß sich noch genügend viel Kupfersulfat in der Lösung befindet, damit der besprochene sekundäre Prozeß vor sich gehen kann.

Vf. mischte, um diese Folgerung einer experimentellen Prüfung zu unterziehen, die beiden Sulfatlösungen in dem Verhältnisse, daß die Zinklösung zwei Drittel der Mischung ausmachte, und elektrolysierte dieselbe zwischen Platinelektroden. Auch hier schied sich an der Kathode reines Kupfer ab, während Zink nicht nachgewiesen werden konnte. Die während der Abscheidung eines Grammes Kupfer beobachtete Wärmeentwicklung betrug:

$$1,832 \text{ cal,}$$

ein Wert, der mit dem bei dem ersten Versuche erhaltenen merklich übereinstimmt. (Monatsh. f. Chem. 4. 679—94.)

**Inhalt:** Allen und Underwood, Oxydationsprodukt des Diäthylbenzols 598. — Bauer, A., Pimelinsäure 596; Neue Säure der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}_6$  596. — Benedikt, R., und M. v. Schmidt, Einwirk. von Chlor auf Pentachlorphenol 600; Verdrängung von Brom durch Chlor im Tribromresorcin 602; Einw. von Jodkallium auf Tribromphloroglucin 602. — Brieger, L., TaurobetaIn 595. — Dafert, F. W., Derivate des Amylbenzols 599. — Emich, F., Äthylbiguanid 598. — Flechsig, E., Cellulosezucker 598. — Fosseck, W., Darst. von acetonfreiem Isobutyraldehyd 598; Derivate des Isobutyraldehyds 598. — Geuther, A., Konstitution des Acetessigesters und des Benzols 597. — Gramont, A. de, Einw. von Aldehyd auf Propylglykol 594. — Grosjean, B. J., Chemie der Wein- und Citronensäure 598. — Hazura, K., Nitroresorcinsulfosäure 602. — Henry, L., Derivate des Hexylens aus Mannit 598. — Jahn, H., Elektrolytische Studien 604. — Janovsky, J. V., Amidoazobenzolparasulfosäure 598. — Lieben, A., und S. Zeisel, Kondensationsprodukte der Aldehyde 597. — Lindet, L., Mannit in der Ananas 595. — Maquenne, Zersetzung organ. Körper durch das elektrische Effluvium 598. — Natterer, K.,  $\alpha$ -Dichlorcrotonaldehyd 598. — Pawlow, W., Tetrinsäure 595. — Reibenschuh, A. F., Methylbiguanid 598. — Renard, A., Isomeres des Laurois 599. — Richter, A. K., Thymolderivate 600. — Spring, W., Duplothiaeton 603. — Villiers, A., Nitroderivate des Äthylwasserstoffes 598. — Vincent, C., Methylation der Phenole 600. — Wanklyn, J. A., und W. Fox, Konstitution der natürl. Fette 594. — Wedel, W., Abkömml. des Acetessigesters 598.

## Preisangabe.

**500 Mark** werden vom Verein analytischer Chemiker für eingehende Untersuchungen von Weinmosten ausgesetzt. Alles Nähere übermittelt der Geschäftsführer Dr. Skalweit in Hannover.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6-8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

## REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

## Wochenbericht.

### 4. Organische Chemie.

**H. E. Armstrong**, Über *Kohlenwasserstoffe aus Campher*. In einer vorläufigen Mitteilung (78. 117) hat der Vf. über ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen berichtet, welches er durch Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Campher erhielt. Langwierige Versuche, die Bestandteile dieses Gemenges durch fraktionierte Destillation zu trennen, führten zu keinem Resultate. In neuester Zeit aber hat er in Gemeinschaft mit **Miller** die Versuche vollständig und in großem Maßstabe wiederholt. Er hat Phosphorsäureanhydrid, Phosphorpentasulfid, Zinkchlorid und Jod auf Campher einwirken lassen. Über die durch Zinkchlorid erhaltenen Produkte macht er nähere Angaben. Dieselben bestehen in der Hauptsache aus Verbindungen mit 10 Atomen Kohlenstoff, darunter *Carvacrol*, ein *Kohlenwasserstoff*  $C_{10}H_{20}$ , und zwei *Kohlenwasserstoffe*  $C_{10}H_{14}$ , außerdem fanden sich geringe Mengen von höheren und niederen Homologen von  $C_{10}H_{14}$ , sowie ein oder zwei Kohlenwasserstoffe, welche durch Schwefelsäure verkohlt, und noch nicht genügend untersucht werden konnten. Die beiden Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{14}$  sind isomer mit dem *Cymol*; das Bariumsalz des einen ist fast unlöslich in Wasser, das Natriumsalz krystallisiert mit 1 Mol. Wasser in langen perlmutterglänzenden Tafeln, das Bariumsulfosalz des anderen Kohlenwasserstoffes ist leicht löslich und ähnelt dem gewöhnlichen cymolsulfosauren Barium sehr. Es enthält  $3\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser und kann in ein Magnesiumsalz umgewandelt werden, welches sehr charakteristisch und verschieden von dem gewöhnlichen cymolsulfosauren Magnesium ist. Obwohl zwei andere, leicht lösliche Bariumsulfosalze, welche von dem Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{14}$  derivieren — das eine mit 9 Mol. Wasser in langen flachen Prismen, das andere mit  $7\frac{1}{2}$  Mol. Wasser in dünnen glänzenden Tafeln krystallisierend — isoliert werden konnten, so konnte doch die Gegenwart von gewöhnlichem Cymol in dem Produkte der Einwirkung von Zinkchlorid auf Campher nicht nachgewiesen werden; dagegen fand man eine nicht unerhebliche Menge von *Camphoron*,  $C_9H_{12}O$ .

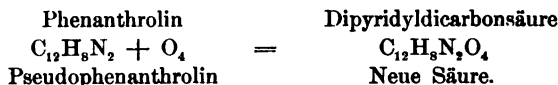
Das Produkt der Einwirkung von Jod auf Campher enthält kein Cymol, giebt aber ein Sulfosalz, welches dem des gewöhnlichen Cymols ähnlich ist. (Chem. N. 47. 303.)

**Zd. H. Skraup** und **A. Cobenzl**, Über  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Naphtochinolin*. Darstellung des  $\beta$ -Naphtochinolins; Oxydation des  $\beta$ -Naphtochinolins;  $\beta$ -Phenylpyridindicarbonsäure und deren Salze;  $\beta$ -Phenylpyridinmonocarbonsäure; Oxydation derselben;  $\beta$ -Phenylpyridin und Oxydation desselben. —  $\alpha$ -Naphtochinolin; Oxydation desselben;  $\alpha$ -Phenylpyridindicarbonsäure und deren Salze; Verhalten der Säure beim Erhitzen; Destillation derselben mit Ätzkalk. —  $\alpha$ -Phenylpyridin; Oxydation desselben. Der Zusammenhang dieser in der vorliegenden Arbeit ausführlich beschriebenen Körper ist durch folgende Tabelle dargestellt:

|                                                                 |                 |                                                                 |
|-----------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------------------------------------|
| $\alpha$ -Naphthylamin                                          | $C_{10}H_9N$    | $\beta$ -Naphthylamin                                           |
| $\alpha$ -Naphtochinolin                                        | $C_{18}H_9N$    | $\beta$ -Naphtochinolin                                         |
| $\alpha$ -Phenylpyridindicarbonsäure                            | $C_{13}N_2NO_4$ | $\beta$ -Phenylpyridindicarbonsäure                             |
| $\alpha$ -Phenylpyridin                                         | $C_{11}N_2N$    | $\beta$ -Phenylpyridin                                          |
| $\alpha$ -Pyridinmonocarbonsäure,<br>identisch mit Picolinsäure | $C_6H_5NO_2$    | $\beta$ -Pyridinmonocarbonsäure, identisch<br>mit Nicotinsäure. |

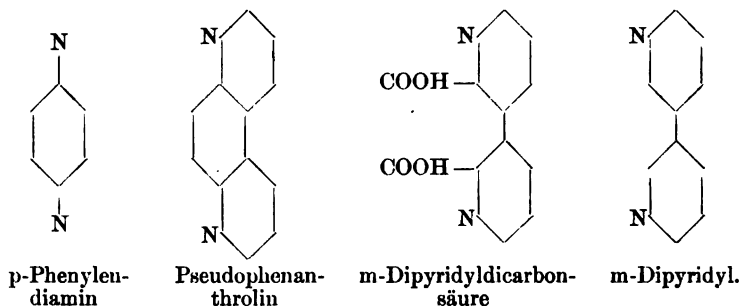
(Monatsh. f. Chem. 4. 336—79.)

**Zd. H. Skraup** und **G. Vortmann**, Über *Derivate des Dipyridyls*. Die Vff. beschreiben die Darstellung des *Pseudophenanthrolins*,  $C_{12}H_8N_2$ , aus p-Phenylendiamin und Nitrobenzol unter Zusatz von Glycerin und Schwefelsäure, sowie verschiedene Derivate desselben: Chlorhydrat, Chromat, Platindoppelchlorid und Jodmethylverbindungen, ferner Brom- und Jodsubstitutionsprodukte. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht das Pseudophenanthrolin glatt in eine zweibasische Säure über, welche durch Aufnahme von  $O_4$ , also gerade wie die Dipyridyldicarbonsäure aus dem Phenanthrolin (a. a. O.) entsteht:



Von dieser *m-Dipyridyldicarbonsäure*, so genannt, weil sie sich als Dicarboxylderivat eines Dipyridyls herausstellte, das man am besten als m-Dipyridyl zu bezeichnen hat, haben die Vff. dargestellt und untersucht: das neutrale und saure K-, das Ca-, das Ag-, das Cu-Salz, das Chlorhydrat und das Platindoppelchlorid. Durch trockene Destillation giebt sie nicht, wie die früher beschriebene Dipyridyldicarbonsäure, eine Monocarbonsäure, sondern ebenso wie ihr Kalksalz *m-Dipyridyl*. Dieses stellt, frisch destilliert, eine schwach gelb gefärbte, dicke Flüssigkeit dar, welche sich in Wasser in allen Verhältnissen und unter starker Erwärmung ebenso leicht in Alkohol, schwer in Äther löst. Bei wochenlangem Stehen in Berührung mit geschmolzenem Kaliumcarbonat erstarrt es zu weissen, grossen, tafelförmigen Krystallen, die an der Luft fast augenblicklich wieder zerfließen.

Die Entstehung des m-Dipyridyls aus dem p-Phenylendiamin infolge der bisher beschriebenen Prozesse spricht dafür, daß es eine symmetrische Konstitution besitzt, und daß die zwei N-Atome beiderseits zu jenen C-Atomen, welche die Verbindung beider Pyridinreste vermitteln, die Stellung 1, 3 einnehmen (N = 1 gesetzt), also in Übertragung des in der aromatischen Reihe usuellen Ausdrucks, die Metastellung. Diese Anschauung hat auch Veranlassung gegeben, den Namen Metadipyridyl zu wählen.



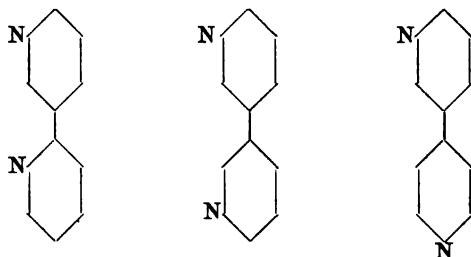
Das Dipyridyl konnte nun bei energischer Oxydation unter Zerstörung eines Pyridinringes in eine Monocarbonsäure des Pyridins übergehen, deren Carboxylgruppe zum N natürlich auch in der Stellung 1, 3 stünde, und es war die Möglichkeit geboten, die Versuche von SKRAUP und COBENZL, welche in ihrer Arbeit über  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtochinolin (siehe oben) nachwiesen, die Nicotinsäure hätte die Stellung 1:3 zu kontrollieren. Als Oxydationsmittel wurde Kaliumpermanganat verwendet, das in neutraler Lösung sehr schwierig, relativ leicht aber die warme schwefelsaure Lösung des Dipyridyls angreift. Hierdurch wurde eine Säure erhalten, welche sich in der That als mit der Nicotinsäure identisch erwies. Dieselbe besitzt also ihrer Entstehung nach aus dem Dipyridyl, das aus dem p-Diamidobenzol erhalten wird, die Stellung 1:3, ein Resultat, das mit dem übereinstimmt, welches die Untersuchung des  $\beta$ -Naphtochinolins ergeben hat.

*Reduktion des m-Dipyridyls.* CAHOURS und ETARD haben vor einiger Zeit die Ansicht aufgestellt, daß das Nicotin ein Tetrahydrodipyridin ist,  $C_{10}H_{10}N_2H_4$ , und haben auch auf verschiedene Weise, so durch Oxydation des Nicotins mittels Ferridcyanalkalium

ein Dipyridin,  $C_{10}H_{10}N_2$ , aus dem Nicotin dargestellt, das sie zum Unterschiede von dem ANDERSON'schen Dipyridin Isodipyridin nannten.

WEIDEL und RUSSO haben inzwischen gezeigt, daß das ANDERSON'sche Dipyridin nicht ein Polymeres des Pyridins, sondern aus letzterem unter Wasserstoffaustritt entstanden ist, also ihm nicht die Formel  $C_{10}H_{10}N_2$ , sondern  $C_{10}H_8N_2$  zukommt, es also ein Isomeres des Dipyridyls ist, das sie aus dem Phenanthrolin dargestellt und vor einem Jahre beschrieben haben. Sie haben ferner gezeigt, daß neben ihrem Isodipyridyl,  $C_{10}H_8N_2$ , thatsächlich ein Dipyridyl,  $C_{10}H_{10}N_2$ , entsteht, und ersteres durch energische Reduktion in ein sechsfach hydriertes Produkt,  $C_{10}H_{14}N_2$ , das mit dem Nicotin isomere Isonicotin übergeführt werden kann. Bei dieser Gelegenheit haben sie auch die Vermutung aufgestellt, daß das Nicotin gleichfalls von einem Dipyridyl,  $C_{10}H_8N_2$ , abstamme, und zwar ein sechsfach hydriertes Dipyridyl,  $C_{10}H_8N_2 \cdot H_6 = C_{10}H_{14}N_2$ , sei.

Da nun durch Oxydation des Nicotins in guter Ausbeute Nicotinsäure,  $C_6H_5NO_2$ , entsteht, von welcher die Vff. gezeigt haben, daß sie die Stellung 1:3 besitzt, so kann im Nicotin, obige Annahme als richtig vorausgesetzt, nur eines der drei folgenden Dipyridyle existieren:



Im zuletzt angeführten Falle würden bei der Oxydation Nicotinsäure und  $\gamma$ -Pyridin-carbonsäure entstehen können, von welcher SKRAUP und COBENZL gezeigt haben, daß sie die Parapyridincarbonsäure ist. Da aber die  $\gamma$ -Säure sehr beständig ist, und aller Wahrscheinlichkeit nach unter den Oxydationsprodukten des Nicotins leicht aufgefunden worden wäre, wenn besagtes Dipyridyl im Nicotin anwesend ist, besonders LAIBLIN aber nicht die geringste Angabe in dieser Beziehung macht, so dürfte wohl diese Möglichkeit ausgeschlossen sein. Viel mehr für sich haben die ersten zwei Möglichkeiten. Die Formel 1 läßt Nicotinsäure und die sehr leicht lösliche und sehr leicht veränderliche Picolinsäure erwarten, die Formel 2 nur Nicotinsäure.

Beide Dipyridyle haben die Vff. synthetisch erhalten, das erste aus dem Phenanthrolin, das zweite aus dem Pseudophenanthrolin. Von dem ersten leider so wenig, daß die Reduktion derselben damals nicht versucht werden konnte. Das m-Dipyridyl, das oben beschrieben wurde, versuchten sie in folgender Art in ein Hexahydrodipyridyl zu verwandeln:

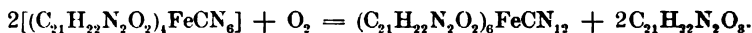
Fünf Gramm der Base wurden in überschüssiger, konzentrierter Salzsäure gelöst und unter Erwärmen im Wasserbade mit 22 g granuliertem Zinn reduziert; unter diesen Umständen ist die Wasserstoffentwicklung sehr gering, die bei Anwendung verdünnterer Salzsäure ziemlich energisch ist. Nach vollständiger Lösung des Zinns wurde eingedampft. Die Lösung schied auch bei starker Konzentration nichts Krystallisiertes ab, während nach unvollständiger Reduktion ein schwer lösliches Zinndoppelsalz anschießt. Die mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Flüssigkeit eingedampft, hinterließ ein schwierig krystallisierbares, leicht lösliches Chlorhydrat, das, mit KOH zerlegt, kein Öl abschied, welches aber in reichlicher Menge durch Pottasche ausfiel. Es wurde behufs leichteren Trocknens mit Alkohol verdünnt, da Äther nur schwierig löste, der Alkohol durch Destillation im Wasserbade, dann durch immer höheres Erwärmen unter Durchleiten von Wasserstoff entfernt. Bei der Destillation ging zwischen 287—289° uncorr. ein hellgelbes dickes Öl über, das durch Analyse der Platindoppelverbindung als ein *Hexahydro-m-Dipyridyl* erkannt wurde. Es ist nicht empfindlich gegen Luft und Licht, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, schwierig in Äther löslich, reagiert sehr stark alkalisch und riecht intensiv narkotisch, der Schierlingspflanze sehr ähnlich. Es scheint Kohlensäure anzuziehen, zum wenigsten ist beim Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung des einige Tage bereiteten Körpers Gasentwicklung zu beobachten. Die alkoholische Lösung giebt auf Zusatz von Pikrinsäure eine anfänglich beim Schütteln verschwindende Trübung, später fällt ein gelblich rötliches Öl aus, das bald in lichtgelbe Krystallkörner übergeht, die in Alkohol selbst in der Hitze sehr schwer löslich sind, bei 180° braun, bei 202—203° flüssig werden.

Die Lösung in Salzsäure scheidet erst nach tagelangem Stehen einige Krystallnadelchen ab und wird durch Ferridcyankalium nicht gefällt, auf Zusatz von Platinchlorid fällt aber ein orangeroter, krystallinischer Niederschlag aus, der beim Liegen an der Luft eine etwas matte Farbe annimmt, krystallwasserfrei und ziemlich hygroskopisch ist.

Die Zusammensetzung der Base ist der Analyse zufolge  $C_{10}H_{11}N_3$ , dieselbe wie die des Nicotins; bei der sonstigen großen Ähnlichkeit beider Alkaloide glauben die Vf., statt des schleppenden Namens Hexahydrometadipyridyl die Bezeichnung *Nicotidin* vorzuschlagen zu sollen.

Das *Nicotidin* scheint stark giftig zu sein, der Geruch verursacht Kopfschmerzen und sonstiges Unbehagen, das ziemlich heftig auftrat, als beim Trocknen durch Pottasche und beim Destillieren das öftere Einatmen des Dampfes nicht zu vermeiden war. S. EXNER hat damit physiologische Versuche an Kaninchen angestellt, bez. derer auf das Original zu verweisen ist. (Monatsh. f. Chem. 4. 569—603.)

**A. Beckurts**, Über *Ferro- und Ferricyanstrychnin und ein Oxystrychnin*. Strychninsalze geben in wässriger Lösung mit Ferro- und Ferricyanalkalium in kaltem Wasser schwer lösliche Niederschläge von ferro- und ferricyanwasserstoffsäurem Strychnin. Ferricyanwasserstoffsäures Strychnin ist ein gelber, in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem leichter löslicher, schön krystallisierender Körper; Ferrocyanstrychnin bildet weiße, feine, ebenfalls schwer lösliche Nadeln. Bei längerem Verweilen an der Luft färbt sich das trockene, weiße Ferrocyanstrychnin von der Oberfläche aus gelblich, schon nach acht Tagen hat sich bei öfterem Umrühren das Salz vollständig gelb gefärbt. Die Lösung des so veränderten Salzes giebt jetzt sowohl die Reaktionen auf Ferro- wie auf Ferricyanwasserstoffsäure. Bei längerer Berührung mit der Luft nimmt die Intensität der Gelbfärbung von Tag zu Tag zu, bis nach einigen Monaten das ursprüngliche Ferrocyanstrychnin vollständig in Ferricyanstrychnin umgewandelt ist. Nebenher ist ein Oxystrychnin entstanden, welches dem Ferricyanstrychnin durch Weingeist entzogen werden kann.



Das salzsaure Salz des Oxystrychnins ist nach der Formel  $C_{21}H_{22}N_2O_3HCl$  zusammengesetzt.

Dieselbe Base kann man auch bequemer durch Einwirkung von Brom auf Ferrocyanstrychnin darstellen. Ferrocyanstrychnin wird in heißer wässriger Lösung mit soviel Brom versetzt, bis die Flüssigkeit keine Reaktion auf Ferrocyanwasserstoff mehr giebt, und nach dem Erkalten von dem gebildeten Ferricyanstrychnin abfiltriert. Aus dem Filtrate, welches das bromwasserstoffsäure Salz der reinen Base enthält, wird durch Natronlauge diese im freien Zustande abgeschieden.

Das Oxystrychnin ist in Weingeist löslich und krystallisiert aus demselben in aus feinen Nadeln bestehenden harten Krusten. Das salzsaure Salz krystallisiert in Nadeln, welche in Wasser und Spiritus leicht, erheblich leichter, als das entsprechende Strychninsalz, löslich sind. Das Platindoppelsalz,  $(C_{21}H_{22}N_2O_3HCl)_2 + PtCl_4$ , ist ein gelblich weißes, krystallinisches Pulver. Auch das bromwasserstoffsäure Salz, welches in zu Bündeln vereinigten Nadeln krystallisiert, ist in Wasser leichter löslich, als das in langen, seidenglänzenden Nadeln krystallisierende Strychninsalz. (Pharm. Centralh. 24. 325.)

**Rich. Maly und Rud. Andreasch**, Studien über Caffein und Theobromin. 5. Abh. Einwirkung verdünnter Alkalien auf das Caffein; Caffeidincarbonsäure. Oxydation des Caffeidins durch Chromsäure. Physiologisch-chemische Bemerkungen über das Caffein. (Monatsh. f. Chem. 4. 369—87. Mai.)

**Arnaud**, Untersuchungen über das Cinchonamin. (Vergl. 81. 788). Der Vf. hat folgende Salze dargestellt: das Chlorhydrat,  $C_{20}H_{21}N_2O_2HCl$  und  $[C]HCl \cdot H_2O$ ; Bromhydrat,  $[C]HBr$ ; Jodhydrat,  $[C]HI$ ; Nitrat,  $[C]NO_3H$ ; Sulfat,  $[C]_2SO_4H_2$ ; Formiat, Acetat, Oxalat, Tartarat,  $[C]_2C_4H_4O_6$ ; Malat,  $[C]_2C_4H_4O_6 \cdot H_2O$ ; Citrat,  $[C]_2C_6H_6O_7$ . (C. r. 97. 174—76. [16.\*] Juli.)

**Hanriot**, Über die vermeintliche Umwandlung von Brucin in Strychnin. SONNENSCHNEN hat im Jahre 1875 angegeben, daß, wenn man Brucin mit verdünnter Salpetersäure gelinde erhitzt, Kohlensäure entweicht, während die Lösung ein gelbliches Harz und Strychnin enthält, das man durch Sättigen mit Kali und Erschöpfen mit Äther extrahieren kann. Andererseits weiß man durch die Untersuchungen von LAURENT und GERHARDT, sowie von HOFMANN, daß sich bei dieser Reaktion Methylnitrit und eine Nitrobase, das Kakothelin, bildet. Die Identität des gelben, von SONNENSCHNEN erhaltenen Harzes mit letzterem ist evident. Der Vf. hat die Existenz des Strychnins unter den Reaktionsprodukten zu verifizieren versucht, doch konnte er unter Anwendung von gut gereinigtem Brucin, auch wenn er genau nach den Angaben von SONNENSCHNEN verfuhr, keine Spur von Strychnin auffinden; er glaubt deshalb, daß das von SONNENSCHNEN gefundene vorher schon in dem Brucin existiert haben müsse. Dies ist leicht denkbar, denn

wenn Brucin, selbst mit einer beträchtlichen Menge, z. B. mit der Hälfte Strychnin verunreinigt ist, so läßt sich letzteres durch die gewöhnliche Reaktion mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat nicht nachweisen. (C. r. 97. 267--68. [23.\*] Juli.)

**Körner und Böhringer**, *Die Alkaloide der Angusturarinde*. Bei längeren Untersuchungen falscher Chinarinden bekamen die Vff. auch eine Sorte in die Hände, welche von FLÜCKIGER und HARZ als echte Angustura erkannt wurde. Die Versuche, ein Alkaloid aus derselben zu gewinnen, waren von vollständigem Erfolge begleitet, und zwar sind die in der Rinde enthaltenen Alkaloide darin im freien Zustande enthalten. Aus dem ätherischen, mit verdünnter Kalilösung gewaschenen Auszuge scheiden sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Oxalsäure die betreffenden Salze eines der Alkaloide, des *Cusparins*, als krystallinischer gelber Niederschlag aus, welcher aus kochendem Alkohol umkrystallisiert, prachtvoll grüngelbe Nadeln liefert. Sowohl die genannten Salze, als auch diejenigen, welche das Cusparin mit Salpetersäure und den Wasserstoffsäuren liefert, behalten ihre gelbe Farbe nicht nur bei wiederholten Krystallisationen, sondern auch bei der Behandlung mit Tierkohle bei. Wird dagegen aus ihnen das Alkaloid abgeschieden und letzteres mehrmals aus Petroleumäther umkrystallisiert, so erscheinen die jetzt aus dem Alkaloid hergestellten Salze nicht mehr gelb, sondern farblos; sei es, daß bei den vorausgehenden Proceduren ein ursprünglich noch vorhandener gelber Körper entfernt, oder eine isomere Modifikation des Alkaloids gebildet oder endlich eine tiefer einschneidende Änderung erzielt worden ist. Die Formel des Cusparins berechnet sich gleich  $C_{15}H_{17}NO_3$ . Von seinen Salzen ist nur das Acetat und noch mehr das Tartrat in Wasser erheblich löslich. Bei Behandlung mit Kali spaltet sich das Cusparin in ein neues, in hochglänzenden schneeweißen Nadeln krystallisierendes Alkaloid und in eine gut krystallisierende aromatische Säure.

Wird die Mutterlauge, welche von dem ursprünglich aus dem ätherischen Auszuge der Rinde ausgeschiedenen Oxalat oder Sulfat des Cusparins getrennt wurde, in geeigneter Weise weiter behandelt, so kann noch ein zweites Alkaloid, das *Galipein*, daraus erhalten werden, welches aus Ligroin in weissen Nadeln krystallisiert und ebenfalls schön grüngelb gefärbte Salze liefert, die sich von denen des Cusparins durchweg durch grössere Löslichkeit unterscheiden. Besonders das Sulfat löst sich verhältnismässig leicht in Wasser und krystallisiert daraus in stattlichen Prismen. Die Zusammensetzung des Galipeins entspricht der Formel  $C_{20}H_{21}NO_3$ .

Außer diesen beiden konnten die Vff. noch die Anwesenheit eines dritten Alkaloids in der Angusturarinde konstatieren, welches gleichfalls krystallisierbar, weniger leicht in Äther löslich ist, und dessen Salzlösungen eine ausgesprochen himmelblaue Fluorescenz besitzen. (Annali di Chimica appl. Farm. Med.; Arch. Pharm. [3.] 21. 541.)

**Casali**, *Über die Natur der Ptomaine*. Die Ptomaine werden in der Regel zu den Alkaloiden gerechnet, und zwar auf Grund ihrer Ableitung von Proteinkörpern, dann weil sie in ähnlicher Weise wie Pflanzenalkaloide aus dem sie enthaltenden Materiale ausgezogen werden, weil sie mitunter alkalisch reagieren und die allgemeinen Alkaloidreaktionen geben, endlich weil sie, Tieren injiziert, Vergiftungserscheinungen hervorrufen, welche mit denen der giftigen Pflanzenalkaloide Verwandtschaft zeigen. Es darf aber die Möglichkeit nicht übersehen werden, daß Beziehungen existieren können zwischen den menschlichen Kadaveralkaloiden und den Resten oder Modifikationsprodukten solcher Pflanzenbasen, welche das betreffende Individuum während seines Lebens genossen und in irgend einem Organe aufgespeichert hat. Man denke an übermäßigen Kaffee- oder Tabakgenuss, an therapeutische Behandlung mit Chinin oder Opiaten. Von ganz besonderem Gewichte aber dürfte der Umstand sein, daß es noch niemals gelungen ist, aus den Kadavern zweier verschiedener Individuen zwei unter einander in allen physikalischen, chemischen und physiologischen Eigenschaften übereinstimmende Ptomaine zu isolieren. Kurzum, über eigentliche Abstammung, Bedeutung, Entstehung und chemische Natur der Kadaveralkaloide scheint das letzte Wort noch nicht gesprochen. (Annali di Chim. appl. alla Pharm. ed alla Med.; Arch. Pharm. [3.\*] 21. 540--41.)

**R. C. Trezidder**, *Notiz über die Darstellung von Dichinolin*. Chinolin wird mit höchst konzentrierter Salzsäure gekocht und dann das Wasser abdestilliert. Das gebildete salzsaure Salz wird mit dem gleichen Gewichte Zinkchlorid 5--6 Stunden lang auf 350° erhitzt und das Produkt mit konzentrierter Natronlauge behandelt, von der man soviel zusetzt, daß sich der zuletzt gebildete Niederschlag von Zinkhydrat wieder auflöst. Hierauf destilliert man das Gemenge im Wasserdampfstrom, um unverändert gebliebenes Chinolin zu beseitigen. Der zurückbleibende ölige Rest erstarrt beim Erkalten zu einer schwarzen Masse. Diese wird mit Wasser gewaschen, mit grösseren Mengen Alkohol ausgekocht und die Lösung heiss filtriert. Das Filtrat wird mit Tierkohle entfärbt und abermals heiss filtriert, worauf das Dichinolin beim Erkalten auskrystallisiert. Es wird durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol gereinigt. (Chem. N. 48. 31.)

**O. Loew**, *Ein weiterer Beweis, daß das Eiweiß des lebenden Protoplasmas eine andere chemische Konstitution besitzt, als das des abgestorbenen.* (PFLÜGER's Archiv **30**. 348 bis 368.)

**O. Loew**, *Gegenbemerkungen zu Baumann's Kritik.* (PFLÜGER's Arch. **30**. 363—68.)

**O. Loew**, *Bemerkungen über die Konstitution des Albumins.* (PFLÜGER's Arch. **30**. 368 bis 373.)

**L. Boutroux**, *Über die Brotgärung.* Über diesen Gegenstand sind neuerlich (S. 439) interessante Mitteilungen von CHICANDARD gemacht worden, welcher nachwies, daß die Brodgärung keine Alkoholgärung ist; er leugnet selbst die Gegenwart irgend eines alkoholischen Fermentes in dem Sauerteige. In gewisser Hinsicht wurde diese Ansicht durch MARCANO (S. 548) bestätigt. MOUSSETTE dagegen (S. 549) teilt mit, daß er unter der Anleitung von BARRAL aus der Flüssigkeit, die sich durch Kondensation der aus einem Backofen entweichenden Dämpfe gebildet hatte, 1,60 p. c. Alkohol isolierte.

Die folgenden Versuche, welche vor der Publikation von CHICANDARD ausgeführt worden sind, scheinen für die Beantwortung der Frage einige Bedeutung zu besitzen. Im September 1882 untersuchte der Vf. einen zur Brotbereitung dienenden Sauerteig auf darin enthaltene mikroskopische Organismen. Der Teig rührte aus einer Wirtschaft, welche weit entfernt von jeder Brauerei lag. Er war durch successive Kulturen in Roggenbrotteig konserviert, ohne jemals erneuert worden zu sein. Man bereitete das Brot wöchentlich einmal, und jedesmal bewahrte man eine Portion Teig auf, welcher dann in der nächsten Woche als Sauerteig diente. Eine kleine Menge eines solchen vor sieben Tagen gekneteten Teiges wurde in Wasser verteilt und unter dem Mikroskop geprüft. Man fand darin große Stärkekzellen, feine, gerade und gebogene Filamente, welche einer Art Bacillus angehörten, und kleine Zellen mit körnigem Inhalte, welche zu der Gattung *Saccharomyces* gehören konnten. Eine andere kleine Menge, mitten aus dem Teige genommen, wurde in eine Röhre gesät, welche sterilisierten Traubenmost enthielt. Nach zwei Tagen befand sich der Most in Gärung. Die mikroskopische Prüfung zeigte kleine runde Zellen, welche zu der Spezies gehören konnten, die ENGEL *Saccharomyces minor* genannt hat. Indem er successive mehrere Kulturen in Most machte, fand er, daß jede Spur von Bacillus verschwunden war, doch hatten sich zugleich auch andere Spezies von *Saccharomyces* entwickelt. Eine dicke Haut bedeckte die Oberfläche. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß dieselbe aus *Mycoderma vini* bestand. Der Absatz am Boden des Gefäßes zeigte Zellen von zwei sehr verschiedenen Größen. Eine Kultur in gezuckertem Hefewasser von der Acidität 7 (d. h. mit Zusatz von Weinsäure in solcher Menge, daß ein Volum Flüssigkeit durch sieben Volume Kalkwasser gesättigt wird), ließ das *Mycoderma* sofort verschwinden, doch blieben noch zwei andere bestimmte Spezies zurück. Die gemischte Hefe wurde eine Minute lang auf 55° erhitzt; nach dieser Behandlung waren die kleinsten Zellen tot, die großen noch lebend; diese sind eine reine Hefe, erinnernd an Bierhefe und fähig wie diese, Zuckersäfte in lebhafte Gärung zu versetzen. Der Vf. bezeichnet sie mit A. Um die zweite Spezies zu isolieren, säte Vf. die gemischte Hefe in Röhren mit Most von der Acidität 8, 10 und 12. In einer jeden dieser Röhre entwickelt sich ein Organismus, welcher an der Oberfläche eine Haut bildete, wie *Mycoderma vini*, aber aus Zellen von abweichender Form bestand. Dieselben sind durchaus rund und kleiner, als die Zellen der gewöhnlichen Bierhefe. Ihrem Aussehen nach können sie der Spezies *Saccharomyces minor* angehören. Mehrere Kulturen in Most von der Acidität 10 und 12 gestatteten, diese zweite Spezies in reinem Zustande zu isolieren, allein der Vf. erkannte, daß er keine Hefe ist, indem sie Most nicht in Gärung versetzt.

Um die Gegenwart von *Saccharomyces minor* noch bestimmter nachzuweisen, legte der Vf. noch eine andere Kultur an, deren primitive Aussaat demselben Sauerteige entnommen und zweimal in Traubenmost, sowie einmal in Most von der Acidität 7 kultiviert worden war. Die letzten Kulturen gaben keine Haut mehr, aber neue Kulturen zeigten Zellen von zwei verschiedenen Sorten. Diese gemischte Hefe wurde in der obigen Weise weiter behandelt. Durch Wärme konnte man die Hefe A isolieren, und durch mehrmals wiederholte Kulturen in Most von der Acidität 4 und 5 wurden kleine rundliche Zellen erhalten. Diese versetzten den Zucker vollkommen in Gärung und gehörten sicher dem *Saccharomyces minor* an.

Die obige Untersuchung hat also außer Bakterien, welche nicht weiter untersucht wurden, vier verschiedene Organismen im Sauerteige nachgewiesen: *Mycoderma vini*, zwei wirkliche Hefen und einen Organismus, welcher dem *Saccharomyces* durch seine Form gleicht, aber nicht als Ferment wirkt. Diese Thatsachen scheinen die Theorie von CHICANDARD in ihren wichtigsten Punkten zu bestätigen, stimmen aber auch mit den von MOUSSETTE mitgeteilten Beobachtungen überein, nach denen jene Theorie zu exclusiv erscheint.

Jedenfalls ist die Brotgärung der Hauptsache nach keine Alkoholgärung, da in einem



Sauerteige von acht Tagen, welcher sich in voller Gärung befand, und fähig war, neue Mengen Teig in kurzer Zeit zum Aufgehen zu bringen, bei der mikroskopischen Prüfung nur sehr wenig Zellen gefunden werden konnten, die sich mit der Hefe unzweifelhaft identifizieren ließen; ohne wiederholte Kulturen wäre es dem Vf. nicht möglich gewesen, die Gegenwart von *Saccharomyces* in dem Sauerteige mit Sicherheit nachzuweisen, obgleich die Hefe A wegen ihrer großen runden Zellen leicht sichtbar ist, und auch der kleinere *Saccharomyces minor*, sobald er in voller Vegetation ist, leicht wahrgenommen werden kann. Wenn die reichliche Gasentwicklung, welche beim Aufgehen des Brotteiges das Volum desselben so beträchtlich vermehrt, durch die *Saccharomyces* hervorgebracht werden sollte, so müßten diese eine außerordentlich luxuriöse Vegetation zeigen. Die *Bacillus* dagegen waren sehr gut sichtbar; es war nicht nötig, ihre Menge durch Kultur zu vermehren, um sie wahrzunehmen. Trotzdem erscheint es nicht richtig, der Hefe jede Einwirkung bei der Brotgärung abzuspochen, wenn man erwägt, daß der auf einer Bauernwirtschaft, welche weit von jeder Brennerei entfernt lag, bereitete Sauerteig zwei besondere Hefespezies enthielt, denn die beiden gefundenen Arten sind verschieden von den Hefen der Bierbrauereien, sowie auch von der Weinhefe. Eine so wenig kunstreiche Operation wie die Anmachung des Brotteiges kann sehr verwickelt sein, wie es ja im allgemeinen die natürlichen Gärungs- und Fäulnisprozesse sind. Neben derjenigen Gärung, welche man die Peptongärung nennen könnte und die der Vf. nicht ansteht, als die Hauptsache bei der Brotgärung zu erklären, ist immer noch Platz für eine Alkoholgärung vorhanden. (C. r. 97. 116—19. [9.\*] Juli.)

**Ad. Benard**, Über die *pyrogene Zersetzung des Colophoniums*. Der Apparat, dessen sich der Vf. bediente, bestand aus einem vertikalen Thoncylinder, verbunden mit einer Reihe von Kondensationsapparaten. Die Retorte wurde zur Rotglut erhitzt und durch eine vertikale Röhre Fragmente von Colophonium in dieselbe eingetragen. Diese zersetzten sich unter Entwicklung großer Mengen brennbarer, an Wasserstoff reicher Gase; in den Kondensationsapparaten sammelte sich ein schwarzer, ziemlich dichter Teer mit einer kleinen Menge Wasser gemischt. Wurde dieser Teer bis 300° destilliert, so hinterließ ein breiiger Rückstand, welcher beim Erkalten erstarrte. Das Destillat wurde successive mit Schwefelsäure und Natronlauge geschüttelt und dann zahlreichen fraktionierten Destillationen unterworfen, wobei die folgenden Kohlenwasserstoffe erhalten wurden: Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, Cymol, dann gegen 200° Naphtalin in geringer Menge, und zuletzt Öle, welche nicht weiter untersucht wurden. Der Rückstand bei 300° von dieser Destillation wurde mit dem ersten vereinigt und alles von neuem destilliert, bis in der Retorte nur noch ein Koks zurückblieb. Man erhielt hierbei ein Öl, welches beim Erkalten zu einer butterartigen Masse erstarrte. Dieses, von neuem rektifiziert, gab zwischen 340° und 360° und darüber hinaus ein festes Produkt, welches nach starker Kompression mehreren Krystallisationen aus Alkohol unterworfen wurde. Auf diese Weise konnte man daraus zwei Kohlenwasserstoffe: einen gelben, in kaltem Alkohol wenig löslichen, und einen weißen, leichter löslichen, isolieren.

Diese Kohlenwasserstoffe, für welche der Vf. den Namen *Colophanthren* vorschlägt, sind isomer. Sie geben bei der Analyse: der weiße 93,02 und 93,20 C, 7,18 und 7,01 H; der gelbe 93,20 C und 6,71 H. Ihre Dampfdichte konnte nicht bestimmt werden, denn bei dem Siedepunkte des Schwefels (440°) begannen sie sich zu zersetzen. Andererseits war ihr Studium noch nicht weit genug fortgesetzt, um eine Formel dafür aufstellen zu können.

Das gelbe Colophanthren ist sehr wenig löslich in Alkohol, aus dem es sich beim Erkalten in gelben, grün fluoreszierenden Krystallen absetzt. Es siedet über 360° und scheint sich dabei in das weiße zu verwandeln. Das weiße Colophanthren ist viel leichter löslich und scheidet sich in weißen, glänzenden, violett fluoreszierenden Krystallen ab; es schmilzt bei 87° und siedet bei 340°. Durch mehrmalige Destillation verwandelt es sich teilweise in den gelben Kohlenwasserstoff. Im Lichte endlich färbt es sich orange-gelb. Diese beiden Kohlenwasserstoffe geben bei der Oxydation durch Chromsäure in essigsaurer Lösung ein Diaceton, wobei sich Kohlensäure entwickelt. Das Diaceton, mit rauchender Schwefelsäure erhitzt, liefert eine Sulfosäure, deren Kaliumsalz beim Erhitzen auf 170° mit kaustischem Kali in geschlossener Röhre eine intensiv violette Masse giebt, welche in Wasser gelöst und durch Salzsäure zersetzt einen Farbstoff abscheidet, der Baumwolle ähnlich färbt wie Alizarin. (C. r. 97. 111—12. [9.\*] Juli.)

**E. Palm**, Anwendung von *Boraxlösung zum Ausziehen von Farbstoffen*. 1. Abscheidung von Alizarin und Purpurin aus Garancin. 2. Abscheidung von Santalin aus Sandelholz. 3. Ausscheidung eines Farbstoffes aus Cochenille. (Ztschr. anal. Chem. 22. 323 bis 324.)

**Gustav Niederist**, Über *Reichenbach's Picamar*. Aus der Sammlung des Wiener Universitätslaboratoriums hat der Vf. von REICHENBACH'S Picamar ein Originalpräparat zur Unter-

suchung verwendet. Dasselbe besaß die von REICHENBACH angegebenen Eigenschaften. Es wurde davon dargestellt: das Picamarkalium, das Acetypicamar und das Dibrom-acetypicamar. (Monatsh. f. Chem. 4. 487—89. 3. Juni.)

## 5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

**P. F. Frankland und F. Jordan**, Über die Gase, welche sich bei der Umwandlung des Grases in Heu entwickeln. (Journ. Chem. Soc. 43. 294—301. Juni; C.-Bl. 1883. 346.)

**A. Mayer**, Über die NÄGELI'sche Theorie der Gärung außerhalb der Hefezellen. NÄGELI hat die Theorie aufgestellt, daß die Hefezellen im stande sind, eine Fernwirkung auszuüben, indem sich die Schwingungen der Plasmamoleküle durch die Zellwand fortsetzen und die benachbarten Zuckermoleküle zum Zerfall bringen. Er hat hierfür eine Reihe von Argumenten angeführt, welche Vf. nicht als stichhaltig anerkennen kann, welche indessen dem Experimente kaum zugänglich sind. Dagegen erscheint bei zwei Argumenten eine experimentelle Prüfung möglich und ist vom Vf. versucht: 1. Nach NÄGELI können Hefezellen, welche sich auf der Oberfläche unverletzter Früchte befinden, alkoholische Gärung im Fruchtfleische bewirken; 2. die energische Gärthätigkeit eines Pilzes kann nach NÄGELI auf die Ernährung und das Wachstum anderer, in derselben Flüssigkeit befindlichen Pilze einen schädlichen Einfluß ausüben.

Zur Prüfung der ersten Annahme brachte Vf. Johannisbeeren einerseits in Wasser, andererseits in dünnen Hefebrei und untersuchte nach einiger Zeit den Alkoholgehalt der Früchte vergleichend. In beiden Fällen fand sich allerdings ein minimales Plus von Alkohol in denjenigen Früchten, die mit Hefe in Berührung gewesen waren, doch erklärt Vf. dasselbe für zu unbedeutend, um darauf eine reine Gärungstheorie zu begründen. Zur Untersuchung der zweiten Frage wählte er Zuckerlösung mit Hefeextrakt, in welche gleichzeitig Hefezellen und Bakterien eingesät wurden. Die Bakterien bewirken in Zuckerlösungen starke Säurebildung, zum teil von Milchsäure, zum teil von Essigsäure herrührend. Mit Bakterien geimpfte Zuckerlösung wurde in vier Portionen mit steigenden Mengen Hefebrei versetzt und 24 Stunden bei 30° digeriert; wenn die NÄGELI'sche Theorie richtig ist, so mußte die Menge der Säure mit steigender Hefemenge abnehmen. Statt dessen hatte der Versuch folgendes Resultat:

|      |                | Säure (als<br>Milchsäure) | Alkohol |
|------|----------------|---------------------------|---------|
|      |                | p. c.                     | p. c.   |
| I.   | ohne Hefe . .  | 0,09                      | 0,3     |
| II.  | Hefemenge 1 .  | 0,24                      | 0,8     |
| III. | Hefemenge 4 .  | 0,24                      | 1,3     |
| IV.  | Hefemenge 20 . | 0,64                      | 2,3     |

Die Bakterienwirkung war also trotz größerer Hefemenge nicht vermindert, sondern gesteigert. Die gebildete Säure war nur zum kleinsten Teile Essigsäure; in Versuch IV. waren 0,14 p. c. Essigsäure, der Rest nicht flüchtige Säuren. (Ztschr. f. Biol. 18. 523; Med. C.-Bl. 21. 534.)

**C. Nägeli**, Über die Gärung außerhalb der Hefezellen. Der Vf. hat die Versuche, welche MAYER (s. vorstehende Mitteilung) bezüglich der von ihm aufgeworfenen ersten Frage angestellt hat, mit geringen Modifikationen an Kirschen wiederholt und ein etwas größeres, wiewohl immerhin nur geringes Plus an denjenigen Kirschen beobachtet, die mit der Hefe in Berührung gewesen waren. Er besteht darauf, daß diese Versuche eher zu Gunsten seiner Theorie sprechen, als zu Ungunsten.

Was die zweite Versuchsreihe anlangt, so macht er gegen dieselbe eine Reihe von Einwendungen. Da MAYER nicht rein kultivierte Hefe, sondern Presshefe angewendet hat, sei anzunehmen, daß mit den steigenden Hefemengen auch steigende Mengen von Spaltpilzen in die Zuckerlösung hineingekommen; die Zunahme der Säure kann demnach, nach dem Vf., nicht Wunder nehmen. Berechnet man aber das Verhältnis zwischen Säure und Alkohol, so zeigt sich ein Anwachsen des Alkohols gegenüber der Säure. Das Verhältnis beträgt in Versuch II. der angeführten Versuchsreihe 1:0,741, in Versuch III. 1:1,884, in Versuch IV. 1:4,118, entsprechend den Gesetzen der Konkurrenz. Weiterhin bemängelt Vf., daß MAYER die Essigsäure zu den Säuren hinzuaddiert habe. Da sie aus dem Alkohol entstanden sei, so müsse sie auf diesen umgerechnet werden. Endlich seien in den Versuchen von MAYER mindestens vier Pilze neben einander wirksam gewesen:

der Alkoholpilz, der Kahlhautspizpilz, der Milchsäurespaltpilz und der Essigsäurespaltpilz. Beweisende Versuche lassen sich nach dem Vf. nur mit Reinkulturen und unter Abschlufs der Luft anstellen. (Ztschr. f. Biol. 18. 543; Med. C.-Bl. 21. 535.)

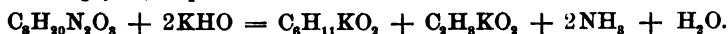
**Arm. Gautier und A. Etard**, Über die Produkte der Bakteriengärung der Eiweiskörper. Im vorigen Jahre (S. 504 und 505) haben die Vff. gezeigt, durch welchen Mechanismus die Fäulnisfermente die Eiweiskörper spalten und dabei die verschiedenen Kerne dieser Substanzen in Form von Leucinen, Glykoproteinen, stickstoffhaltigen und stickstofffreien Säuren, Phenol, Skatol, Indol, Tyrosin, Trimethylamin, Ammoniak und Pto-mainen zum Vorschein bringen. Eine weitere Fortsetzung dieser Versuche hat seitdem ergeben, daß, welches auch die Natur des in Fäulnis begriffenen Eiweiskörpers, und bis zu einem gewissen Grade auch die Varietät des Fäulnisfermentes sei, die hauptsächlichsten Pto-maine — mögen sie aus Fleisch von Säugetieren, Fischen oder Mollusken, aus Hühnereiweiß etc. stammen — in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung konstant sind.

Die Methode, welche zur Extraktion dieser Alkaloide und zur Trennung der wichtigsten, sie begleitenden Produkte angewendet wurde, ist folgende: Die faulenden Substanzen wurden im Vakuum bei niedriger Temperatur destilliert. Das Destillat (A) enthält eine reichliche Menge Ammoniumcarbonat, Phenol, Skatol, Trimethylamin und flüchtige Fettsäuren. Der Rückstand der Destillation wurde successive mit Äther und Alkohol erschöpft. Der ätherische Auszug (B) enthält die Pto-maine, sowie eine große Menge einer fetten Säure. Außerdem beobachtet man darin weiße, perlmutterglänzende, sehr leichte Schüppchen, welche bald auf dem Filtrierpapiere eine Schicht bilden. Der alkoholische Auszug (C) enthält den Rest der fetten Säuren und die stickstoffhaltigen sauren und neutralen Körper, welche beinahe alle krystallisierbar sind. Der unlösliche Rückstand wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bei Abschlufs von Luft gekocht und gab nach dem Verdampfen eine neue alkoholische Lösung (D), welche durch Bleiacetat und -sub-acetat in zwei Hauptteile getrennt wird, und auf diese Weise lassen sich die Produkte der Fäulnis sehr rasch in vier Teile (A), (B), (C), (D) trennen.

Die ätherische Lösung (D) wurde destilliert und gab als Rückstand ein braunes Öl, woraus bald in reichen Mengen eine Fettsäure krystallisierte; hierauf wird der Vf. zurückkommen. Die von diesen Produkten getrennten Mutterlaugen wurden mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wodurch die Alkaloide gelöst werden. Die filtrierte Lösung, mit Kali versetzt und mit Äther geschüttelt, tritt an diesen die Pto-maine ab. Man verwandelt dieselben in Chloroplatinat bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Überschuß von Chlorid; auf diese Weise erhält man einen Niederschlag, welchen man rasch wäscht, und eine Flüssigkeit, welche beim Abdampfen krystallisiert. Das Chloroplatinat des so niedergeschlagenen Pto-maines aus Ochsenfleisch, welches ein Jahr lang in eichenen Tonnen gefault hatte, zeigte die Zusammensetzung: 29,76 C, 4,58 H, 4,07 N und 29,0 Pt. Die Theorie verlangt für  $(C_8H_{11}N, HCl), PtCl_4$ : 29,3 C, 4,2 H, 4,2 N und 29,7 Pt. Dieses Chloroplatinat ist nach seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften identisch mit dem, welches die Vff. früher (a. a. O.) aus Fischfleisch gewonnen hatten: es ist ein Hydrocollidin. Das löslichere, aus den Mutterlaugen krystallisierende Chloroplatinat ist schwach gelb gefärbt. Es verändert sich bei 100° unter Entwicklung des Weißdorngeruches seines Alkaloides. Die Zusammensetzung ist: 28,73 C, 5,81 H, 7,19 N, 27,93 Pt. Weil es sich schon bei 100° verändert und seine Homogeneität überdies zweifelhaft ist, so sehen die Vff. von der Aufstellung einer Formel ab.

Es wurde oben gesagt, daß innerhalb der ätherischen Lösung (B) außer einer darin enthaltenen krystallisierbaren Fettsäure, auf welche noch zurückzukommen ist, perlmutterglänzende Schüppchen auftreten. Diese wurden gesammelt: sie bilden das Kalisalz einer Amidostearinsäure (Stearinleucin),  $C_{18}H_{35}(NH_2)O_2$ ; dasselbe ist in fast allen Lösungsmitteln unlöslich. Die Säure läßt sich durch Salzsäure daraus leicht abscheiden: sie ist in Wasser, auf welchem sie in geschmolzenem Zustande schwimmt, unlöslich, sehr leicht löslich in warmem Alkohol und daraus beim Abkühlen in warzenförmig gruppierten Nadeln krystallisierend; Schmelzpunkt 63°; wird sie auf 140° erhitzt, so scheint sie ein Molekül Wasser abzugeben und in das Anhydrid,  $C_{17}H_{33}NO$  überzugehen.

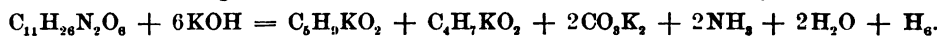
Auch aus Fischfleisch erhält man einen ätherischen Auszug (B), aus dem sich eine perlmutterglänzende Substanz abscheidet, welche aus warmem Alkohol leicht krystallisiert; dieselbe ist unlöslich in Wasser und in Säuren. Es ist ebenfalls eine Amidosäure von der Formel  $C_8H_{10}N_2O_3$ ; mit Kali geschmolzen, entwickelt sie Ammoniak und giebt ein Gemenge von Caprylat, Capronat und Acetat:



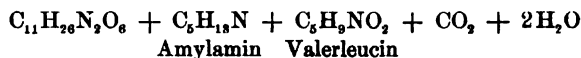
Der größte Teil der Leucine und Leukoproteine, welche in den Fäulnisprodukten enthalten sind, finden sich in dem alkoholischen Auszuge (C). Derselbe wurde abgedampft

und der Rückstand mit einer Mineralsäure versetzt, wodurch sich eine ölige, aus Fettsäuren bestehende Schicht abscheidet. Die wässrige Schicht, auf welcher jene schwimmt, wurde stark konzentriert und mit siedendem Alkohol aufgenommen, aus welchem dann beim Abkühlen die Amidokörper, Leucine und Leuceine, besonders mit  $C_6$  und  $C_8$  krystallisierten.

Aus Fischfleisch erhielt man hauptsächlich eine weiße, in Wasser ziemlich lösliche, in rhombischen Tafeln krystallisierende, leicht sublimierbare Substanz von der Formel  $C_{11}H_{26}N_2O_6$ . Diese verhält sich nach ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung wie das Hydrat eines Glykoproteins,  $C_{11}H_{22}N_2O_4$ , welches SCHÜTZENBERGER aus den Zersetzungsprodukten des Eiweiß durch Baryt extrahiert hat: sie besitzt die allgemeinen Eigenschaften der Amidosäuren, ist löslich in schwachen Alkalien und giebt mit sehr konzentriertem Kali geschmolzen, Wasserstoff, Ammoniak, Carbonat, Butyrat und Valerat:



Zugleich spaltet sich ein Teil davon in die entsprechenden Leucine und Leuceine. Wird dieser Körper,  $C_{11}H_{26}N_2O_6$ , mit Sand gemischt im Ölbad bei  $280^\circ$  destilliert, so erhält man ein Amylamin,  $C_6H_{13}N$ , welches bei  $92-93^\circ$  siedet und wahrscheinlich nach der Gleichung:



entsteht. In der folgenden Mitteilung werden die Vff. über die zahlreichen, mit Ammoniak verbundenen Säuren sprechen, welche die obigen Körper begleiten. (C. r. 97. 263 bis 267. [23.\*] Juli.)

**Arm. Gautier und A. Etard**, Über die sauren Produkte der Bakteriengärung der Eiweißkörper. Die Einwirkung der Bakterienfermente auf die Eiweißkörper beschränkt sich nicht auf die Erzeugung von Leucinen und Leucoproteinen (s. vor. Mitteil.), es werden diese Körper vielmehr auch noch hydratiert, wodurch Ammoniakverbindungen von Säuren der fetten Reihe auftreten. Folgende Körper haben die Vff. isoliert:

|                             |                        |                        |
|-----------------------------|------------------------|------------------------|
| I. Fettsäurereihe           | Ameisensäure           | geringe Menge          |
|                             | Essigsäure             | zweifelhaft            |
|                             | Buttersäure            | reichliche Menge       |
|                             | Valeriansäure          | weniger reichlich      |
|                             | Palmitinsäure          | große Menge.           |
| II. Alkylsäurereihe         | Ölsäure                | wenig                  |
|                             | Crotonsäure            | sehr beträchtl. Menge. |
| III. Milchsäurereihe        | Glykolsäure            | ziemlich viel          |
|                             | Gewöhnliche Milchsäure | wenig                  |
|                             | Valerolactylsäure      | zweifelhaft.           |
| IV. Oxalsäurereihe          | Oxalsäure              | Spuren                 |
|                             | Bernsteinsäure         | große Menge            |
|                             | Kohlensäure            | reichlich.             |
| V. Stickstoffhaltige Säuren | $C_6H_{13}NO_4$        | ziemlich viel          |
|                             | Amidostearinsäure      | wenig                  |
|                             | Leucine und Leuceine   | reichlich.             |

Es erscheint nicht zweifelhaft, daß die Radikale dieser verschiedenen Säuren in Form von Imiden an der Konstitution des Proteinmoleküles teilnehmen. Die Wirkung der Bakterien würde dann in einer Spaltung unter Wasseraufnahme und Kohlensäureverlust bestehen. (C. r. 97. 325—28. [30.\*] Juli.)

**E. Egger**, Über das Vorkommen blaugefärbten Zelleninhaltes in der Kleberschicht von Roggenkörnern. Die Frucht des Roggens besitzt im allgemeinen eine graubräunliche Farbe. Bei genauerer Betrachtung sehen wir jedoch, daß Farbenabstufungen von gelb bis zu tiefbraun vorhanden sind und an dem Korne sich zuweilen eine blaugrüne Färbung bemerkbar macht. Diese Farbenunterschiede kommen noch mehr zur Geltung, wenn man von der Frucht die äußeren Zellschichten entfernt. Fertigt man von den Stellen, welche diese blaugrüne Färbung zeigen, Schnitte und bringt diese unter das Mikroskop, so beobachtet man, daß einzelne der Kleberzellen intensiv blau gefärbt sind. Die Blaufärbung erscheint deutlicher, wenn man die Schnitte statt in Wasser in Glycerin legt; sie verbreitet sich jedoch, wie schon bemerkt, nicht über die ganze Kleberzellschicht, sondern beschränkt sich meist auf kleinere Zellpartien und manchmal sogar nur auf einzelne Zellen, während die benachbarten keinerlei Färbung erkennen lassen. Durch verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure wird die blaue Farbe in rot übergeführt; durch Zusatz von verdünnter

Kalilauge geht sie in gelb über. Läßt man nunmehr wieder Salzsäure oder Schwefelsäure im Überschusse zutreten, so wird die rote Farbe wieder hergestellt. Zerreibt man in einer Schale eine Anzahl Körner, welche diese Färbung zeigen und übergießt die nach dem Absieben des Mehles zurückbleibende Kleie in einem Reagiercylinder mit salzsäurehaltigem Alkohol, wie solchen VOGL (Die gegenwärtig am häufigsten vorkommenden Verfälschungen und Verunreinigungen des Mehles. Wien bei Manz) bei der Prüfung des Mehles auf Beimengung von Kornrade, Taumellolch, Wicken, Mutterkorn etc. verwendet, nämlich Alkohol von 70 p. c. mit 5 p. c. Salzsäure —, so wird der Alkohol alsbald rosa-rot gefärbt. (Sep.-Abdr. aus den Archiv für Hygiene.)

**E. Meißel und F. Böcker**, Über die Bestandteile der Bohnen von *Soja hispida*. Die Soja enthält keine Kleberproteinstoffe und nur sehr geringe Mengen von Amidokörpern. Der in Kaliwasser lösliche Eiweißkörper ist identisch mit dem durch Wasser oder 10prozentige NaCl-Lösung extrahierten und erweist sich als Casein, das dem Legumin aus Hülsenfrüchten am nächsten kommt. Im aschefreien Zustande besteht es aus: C = 51,24 p. c., H = 6,99 p. c., N = 16,38 p. c.; S = 0,47 p. c., O = 24,92 p. c. Die aus dem Filtrat vom Casein beim Kochen niederfallende als Albumin bezeichnete Eiweißsubstanz unterscheidet sich durch ihre Zusammensetzung und ihre Eigenschaften wesentlich vom gewöhnlichen Albumin, gleicht dagegen sehr dem Albumin aus Erbsen. Das Sojaalbumin ist möglicherweise ein Umwandlungsprodukt des Caseins und enthält aschefrei: C = 52,58 p. c., H = 7,00 p. c., N = 17,27 p. c. Die aus den Mutterlaugen vom Casein und Albumin durch Kupfersalze abgeschiedenen stickstoffhaltigen Niederschläge bestehen zum größten Teile aus Kupferoxydverbindungen des der Fällung entgangenen Caseins, verunreinigt mit stickstofffreien Substanzen. Der Stickstoff in dem durch Kaliwasser erschöpften Rückstand der Soja gehört dem unlöslich gewordenen Casein an. Durch längere Aufbewahrung oder Rösten der Sojabohne wird die Menge desselben vermehrt, indem schließlich fast das ganze Casein in die unlösliche Modifikation übergeht. Von den im Kaliwasser löslichen stickstoffhaltigen Bestandteilen der Soja entfallen über 90 p. c. auf das Casein und 1,5—2 p. c. auf das Albumin. Die Verbrennung mit Natronkalk ist zur Bestimmung des Stickstoffs im Casein nicht brauchbar, unbedenklich anwendbar dagegen zur Ermittlung desselben in der ganzen Soja. Der in Äther lösliche Teil der Soja besteht aus 90—95 p. c. Neutralfett und 5—10 p. c. Cholesterin, Lecithin, Wachs und Harz. Unter den übrigen stickstofffreien Bestandteilen finden sich außer Cellulose eine kleine Menge Zucker, annähernd 10 p. c. Dextrin und weniger als 5 p. c. Stärke; letztere in sehr kleinen, runden Einzelkörnern. Nach den vorliegenden Untersuchungen ist die Zusammensetzung der Sojabohne in runden Zahlen folgende: Wasser 10, lösliches Casein 30, Albumin 0,5, unlösliches Casein 7, Fett 18, Cholesterin, Lecithin, Harz, Wachs 2, Dextrin 10, Stärke (weniger als) 5, Cellulose 5, Asche 5 p. c., Zucker, Amidokörper und dergleichen kleine Mengen. (Monatsh. f. Chem. 4. 349—68.)

**V. Jodin**, Über die Rolle der Kieselsäure bei der Vegetation des Mais. (C. r. 97. 344—46. [30.\*] Juli.)

**A. Müntz und E. Aubin**, Über die Quellen des gebundenen Stickstoffes an der Oberfläche des Bodens. Man nimmt an, daß der gebundene Stickstoff, welcher an der Oberfläche des Bodens existiert, und der den lebenden Wesen als Nahrung dienen kann, seinen Ursprung in den elektrischen Erscheinungen der Atmosphäre hat. CAVENDISH hat zuerst gezeigt, daß durch elektrische Entladungen in der Luft Stickstoffverbindungen gebildet werden. Andererseits hat BERTHELOT in neuerer Zeit gefunden, daß auch unter dem Einflusse sehr schwacher elektrischer Spannungen der atmosphärische Stickstoff sich mit organischen Substanzen verbindet und so in den Cyklus des Lebens eintreten kann. Der freie Stickstoff, welcher sich in so großen Mengen in der Atmosphäre befindet, ist dagegen unfähig, von den organischen Wesen aufgenommen zu werden. Die Versuche von BOUSSINGAULT über die Pflanzen, und die von SCHLÖSING über den Boden haben gezeigt, daß eine direkte Absorption von Stickstoff nicht stattfindet. Hiernach bleibt als einzige Quelle nur die atmosphärische Elektrizität übrig. Die rasche Verbrennung der organischen Substanzen, bei welcher eine kleine Menge atmosphärischer Stickstoff in den Oxydationsprozeß mit hineingezogen wird, kann doch nicht als eine Ursache der Vermehrung des gebundenen Stickstoffes betrachtet werden, weil andererseits eben dabei eine weit größere Menge gebundener Stickstoff aus den organischen Substanzen in freiem Zustande abgeschieden wird.

Gegenüber den Ursachen der Bildung der Stickstoffverbindungen bestehen folgende Ursachen der Zersetzung derselben: die rasche Verbrennung, ein verhältnismäßig begrenztes Phänomen; die langsame Verbrennung, welche ohne Unterlaß auf der ganzen Erdoberfläche stattfindet und die Verwesung der organischen Substanzen bewirkt: sie ist jedenfalls als eine der Hauptursachen der Wiederabscheidung des gebundenen Stickstoffes in freiem Zustande zu betrachten; endlich gehört hierher noch in Ausnahmefällen die Re-

duktion der Nitrate in den Wässern und dem Boden bei Mangel an Sauerstoff. Es ist von Interesse, zu untersuchen, ob zwischen diesen beiden Ursachen der Bindung und Wiederabscheidung des Stickstoffes ein Gleichgewicht existiert, und ob infolgedessen der von den organischen Wesen assimilierbare Stickstoff an der Erdoberfläche nahezu konstant bleibt.

Hierbei ist die Bestimmung derjenigen Menge Stickstoff, welche durch die Elektrizität gebunden wird, in erster Linie von Wichtigkeit. Die Nitrate oder Nitrite, welche auf diesem Wege entstehen, werden durch die Regenwässer aus der Atmosphäre herab zur Erdoberfläche gebracht und können hierin durch sichere Methoden genau bestimmt werden. Es erscheint deshalb möglich, durch Einrichtung zahlreicher Stationen an verschiedenen Orten der Erdoberfläche, welche die Aufgabe hätten, die Regenmengen und den Gehalt der Regenwässer an Salpetersäure zu bestimmen, das genannte Problem annähernd zu lösen. Schon jetzt kennt man für verschiedene Gegenden Europas die Zufuhr von Stickstoffverbindungen aus der Atmosphäre. Derartige Versuche sind in Frankreich, England, Deutschland und in Italien ausgeführt worden. Allein in unserem Klima sind die elektrischen Erscheinungen im Vergleich mit den innerhalb der Tropen von nur sehr untergeordneter Bedeutung. Jedenfalls werden dort außerordentlich viel größere Mengen Stickstoff gebunden als in der gemäßigten Zone. Leider besitzen wir bis jetzt noch keine direkten Beobachtungen über den Gehalt der tropischen Regenwässer an Nitraten. Es würde von hohem Interesse sein, diese Lücke auszufüllen.

Die Bestimmung der Nitrate in Gegenden, welche entfernt von Laboratorien sind, bietet gewisse Schwierigkeiten. Man wird deshalb nach Methoden suchen müssen, um diese zu umgehen. Die Vf. haben sich mit diesem Gegenstand beschäftigt und konstatiert, daß man durch Abdampfen der betreffenden Wässer auf ein geringes Volum und nachherigen Zusatz von Alkohol den Gehalt an Nitraten in keiner Weise verändert. Man dampft 3—5 l Wasser auf ungefähr 30 ccm ein und setzt 60 ccm Alkohol hinzu. Die Nitrate halten sich dann beliebig lange, was nicht der Fall ist, wenn man die Wässer in natürlichem Zustande aufbewahren wollte. (C. r. 97. 240—243 [23\*] Juli.)

**A. Petermann, Versuche über die Dialyse des Ackerbodens.** Vf. hat bereits 1872 (Landw. Versuchsstat. 15. 465) eine kurze vorläufige Mitteilung über Versuche veröffentlicht, welche derselbe bezüglich der Dialyse des Ackerbodens begonnen hatte. Die vorliegende Arbeit ist das ausführliche Referat über die in dieser Richtung hin angestellten langwierigen und mühsamen Untersuchungen.

Vf. weist in der Einleitung zu seiner Arbeit darauf hin, wie die von BRONNER, HUXTABLE, THOMPSON, WAY, BRUSTLEIN, LIEBIG u. a. angestellten Absorptionsversuche den Umsturz der lange geltenden Idee von der Zirkulation einer Nährstofflösung im Boden herbeiführten. Zahlreiche Arbeiten über die Zusammensetzung der Drainwässer, über die Unmöglichkeit, einen Boden durch methodisches Behandeln mit immer neuen Wassermengen an Nährstoffen zu erschöpfen, ferner der Vergleich der von den Pflanzen assimilierten Gesamtmenge an Nährstoffen mit den von denselben verdampften Wassermengen trugen ihrerseits dazu bei, die Thatsache zur Geltung zu bringen, daß die Pflanze ihre Nahrung nicht notwendigerweise aus einer fertig gebildeten Nährstofflösung schöpfen muß, sondern daß sie sich dieselbe selbst bereitet, und zwar wesentlich durch den intimen Kontakt der Zelle mit den Erdpartikelchen, welche infolge der Gesetze der Bodenabsorption mit einer dünnen Schicht frisch niedergeschlagener Nährstoffverbindungen sozusagen pralinirt worden sind.

Die Unmöglichkeit, die vom Boden absorbierten Nährstoffe durch Wasser, selbst durch schwache Säuren wieder in Lösung zu bringen, zwingen den Chemiker, bei der Bodenanalyse starke Mineralsäuren anzuwenden, welche, wie bekannt, den Übelstand haben, nicht nur die durch physikalische oder chemische Absorption niedergeschlagenen, sondern auch die Nährstoffe in Auflösung zu bringen, welche sich in einem für die Pflanzenernährung nicht geeigneten Zustande befinden.

Vorstehende Betrachtungen brachten den Vf. auf den Gedanken, die von so vielen vergeblich versuchte Verbesserung der Bodenanalyse durch Anwendung der Dialyse in eine neue Bahn zu bringen. Das erste Kapitel der Arbeit des Vf's. enthält die bereits veröffentlichten Vorversuche, in denen zunächst festgestellt werden sollte, ob überhaupt Proben von Ackerböden in einen gewöhnlichen Dialysator (150 g lufttrockne Feinerde — Dialysator 30 cm Durchmesser und 15 cm Höhe) gebracht, an das außerhalb des Pergamentpapieres befindliche Wasser Pflanzennährstoffe abgeben. Es wurde mit Leichtigkeit Kalk, Eisen, Kali, Salpetersäure und Schwefelsäure nachgewiesen und unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln, bezüglich derer auf das Original verwiesen wird, auch Kieselsäure und Phosphorsäure. Diese Vorversuche munterten den Vf. zu einem ausführlichen Studium der Dialyse der Ackerböden auf. Sie zeigten aber auch, daß man in anbetracht der zahlreichen Fehler, welchen diese Versuche, besonders in Berücksich-

tigung der kleinen, ins Spiel kommenden Mengen ausgesetzt sind, mit ganz besonderer Sorgfalt verfahren müsse. Vf. studierte demnach zunächst ausführlich die unvermeidlichen Versuchsfehler; hiervon handelt das zweite Kapitel vorliegender Arbeit.

Die gewöhnlichen Dialysatoren, welche aus einem über einen Kautschukring gespannten und mit einem Bindfaden befestigten Pergamentpapiere bestehen, hat der Vf. zu seinem Zwecke ganz unbrauchbar gefunden. Der Kautschuk sowohl, als auch der Bindfaden geben, selbst nach längerem Behandeln mit Wasser, fortdauernd organische und Mineralstoffe an das Wasser des Dialysators ab. Vf. hat demnach besondere Dialysatorringe aus Glas anfertigen lassen, welche im oberen Teile durchlöchert sind, um an starken Platindrähten aufgehängt werden zu können, und welche am unteren Teile einen verdickten Rand haben, über den man das Pergamentpapier spannt. Letzteres wird an Stelle des Bindfadens durch ein 85 cm langes, dickes und 1 cm breites Platinband an den Glasring gedrückt.

Die größte Schwierigkeit fand der Vf. in der Wahl des Pergamentpapieres. Es ist demselben unmöglich gewesen, fabrikmäßig bereitetes Pergamentpapier ausfindig zu machen oder solches Papier selbst darzustellen, welches nicht fortdauernd, selbst nach tagelangem Behandeln mit destilliertem Wasser, auch nach Behandeln mit dünnen Säuren, an das Dialysatorwasser noch Mineralstoffe und organische Substanzen abgegeben hätte. Der Vf. hat demnach seine Zuflucht dazu genommen, den hieraus resultierenden Fehler ein für allemal festzustellen und eine Korrektion der erhaltenen Resultate vorzunehmen. Ein Blatt Pergamentpapier von 25 cm Durchmesser gab bei zehntägiger Dialyse 0,0024 g Mineralstoffe und 0,005 g organische Substanz ab.

Vf. hat auch versucht, eine Korrektion für den geringen Rückstand aufzustellen, welches selbst das sorgfältigst bereitete destillierte Wasser beim Abdampfen hinterläßt, da aber der hieraus resultierende Fehler nicht größer als 0,001 pro 100 g dialysierter Erde betrug, und da, wie sich aus quantitativen Dialyseversuchen ergab, die Menge der dialysierten Stoffe relativ sehr beträchtlich ist, so ist später wieder davon abgesehen worden.

Das dritte Kapitel enthält die ausführliche Beschreibung, mit Zeichnung des angewendeten Dialysators. Das vierte Kapitel enthält das nähere über die Anstellung der Versuche und die erste eigentliche Versuchsreihe. Es geht aus derselben hervor, daß eine große Anzahl der Dialyse unterzogener Böden: Kalk, Magnesia, Eisen, Kali, Natron, Kieselsäure, Schwefelsäure, Chlor, Phosphorsäure und Salpetersäure an das destillierte Wasser, von dem die Böden durch Pergamentpapier getrennt waren, abgaben. Ammoniak konnte selbst mit Hilfe des NESSLER'schen Reagens in keinem Falle nachgewiesen werden, obgleich mehrere der geprüften Böden Ammoniak in bestimmbarer Menge enthielt. Wahrscheinlich ist das diffundierte Ammoniak durch den im Wasser gelösten Sauerstoff sofort oxydiert und in Salpetersäure verwandelt worden.

Das bemerkenswertheste Resultat dieser ersten Versuchsreihe ist aber, daß die sämtlichen geprüften Ackerböden relativ ganz beträchtliche Mengen organischer Substanzen dialysieren ließen. Das destillierte Wasser färbte sich gelblich, der Abdampfdruckstand war meist dunkelbraun gefärbt und verglomm beim Einäschern unter Verbreitung eines caramelatartigen Geruches und unter Zurücklassen von Kohle. In manchen Fällen, in denen der Rückstand gleichzeitig viel Nitrate enthielt, mußte die Veraschung mit der größten Vorsicht geschehen, um ein Verpuffen zu vermeiden.

Vf. hat sich nicht mit qualitativen Versuchen begnügt; sechs der untersuchten Böden wurden auch quantitativen Dialyseversuchen unterzogen. Die Resultate enthält folgende Tabelle:

100 g Feinerde ließen während zehn Tagen folgende Mengen diffundieren:

(S. Tabelle nächste Seite.)

Die quantitativen Versuche bestätigen die qualitativen Vorversuche; die Menge der diffundierten Bodenbestandteile ist relativ beträchtlich, sie schwankt von 41–263 mg, während die organische Substanz allein 20–69 p. c. der Gesamtmenge ausmacht.

|                               | Sandboden | Thonschiefer<br>mit Sand | Thonschiefer<br>mit Kalk | Sandiger<br>Thonboden | Thoniger<br>Sandboden | Thoniger<br>Sandboden |
|-------------------------------|-----------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Organische Substanz . . . . . | 0,0328    | 0,0125                   | 0,0660                   | 0,1811                | 0,0255                | 0,0384                |
| Kalk . . . . .                |           |                          | 0,0561                   | 0,0444                | 0,0092                |                       |
| Magnesia . . . . .            |           |                          | 0,0049                   |                       |                       |                       |
| Kali . . . . .                | 0,0416    | 0,0287                   | 0,0215                   | 0,0126                | 0,0084                | 0,1536                |
| Kieselsäure . . . . .         |           |                          | 0,0156                   | 0,0228                | 0,0078                |                       |
| Phosphorsäure * . . . . .     |           |                          | 0,0008                   | 0,0020                | „                     |                       |
|                               | 0,0744    | 0,0412                   | 0,1649                   | 0,2629                | 0,0509                | 0,1920                |

Vf. studiert gegenwärtig die Natur der diffusionsfähigen organischen Substanz, dieselbe ist jedenfalls verschieden von GRANDEAU's „Matière noire“, da letztere weder das Pergamentpapier, noch die Membran der Pflanzenzelle passierte; verschieden auch von Humusäure und humussauem Ammoniak, da letztere nicht diffusionsfähig sind.

Hätte GRANDEAU, so fährt der Vf. fort, bei seinen Untersuchungen über die „Matière noire“ anstatt den ammoniakalischen Bodenauszug, welcher natürlich nur einen Teil des unter dem Namen „organische Substanz“ des Bodens bekannten, komplizierten Gemisches organischer Verbindungen enthält und überdies nach einer eingreifenden Zersetzung des Bodens erhalten wird, den Boden selbst der Dialyse unterworfen, so hätte er finden müssen, daß der Ackerboden diffusionsfähige organische Substanzen enthält.

Auf Veranlassung des Vf.'s hat GRANDEAU den PETERMANN'schen Fundamentalversuch wiederholt und die Richtigkeit desselben zugegeben.

Ohne sich hinreißen zu lassen, die Vorgänge bei der Dialyse des Bodens mit Pergamentpapier direkt auf die Pflanzenzelle übertragen zu wollen, sieht der Vf. in seinen Versuchen eine Bestätigung der längst vergessenen Arbeiten von RISLER, welcher im Gegensatz zu der LIEBIG'schen Lehre, annimmt, daß die Pflanzen einen Teil ihres Kohlenstoffs den organischen Substanzen des Bodens verdanken.

Vf. begnügt sich, aus seiner ersten Versuchsreihe vorläufig folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Der Ackerboden giebt an destilliertes Wasser, von welchem derselbe durch Pergamentpapier getrennt ist, folgende Pflanzennährstoffe ab: Kalk, Magnesia, Eisen, Kali, Natron, Schwefelsäure, Kieselsäure, Chlor, Phosphorsäure und Salpetersäure.

2. Der Ackerboden enthält organische Substanzen, welche leicht durch Pergamentpapier diffundieren. (Bull. de l'Acad. royale de Belgique 1882, 1; BIEDERMANN's C.-Bl. f. Agricultur-Chem.; SCHEIBLER's N. Ztschr. f. Rüb.-Zuck.-Ind. 11. 30—31.)

**Rudolf von Jaksch**, Über das Vorkommen der Acetessigsäure im Harn. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 487—90.)

**E. Baumann**, Zur Kenntnis der aromatischen Substanzen des Tierkörpers. Vor kurzem teilte der Vf. mit (S. 505), daß die von SCHULTZE und BARBIERI entdeckte Phenylamidopropionsäure bei der Fäulnis unter Bedingungen, bei welchen das Tyrosin p-Oxyphenylessigsäure und p-Kresol liefert, zu Phenylessigsäure umgewandelt wird. Die Zersetzung der Phenylamidopropionsäure erfolgt hierbei viel langsamer, als die des Tyrosins, aber in der gleichen Richtung. Er schloß deshalb aus dem analogen Verhalten beider Körper, daß die Phenylamidopropionsäure die Muttersubstanz der bei längerer Fäulnis vom Eiweiß entstehenden Phenylessigsäure sei. Die dabei zugleich auftretende Phenylpropionsäure muß ohne Zweifel gleichfalls als Umwandlungsprodukt der Phenylamidopropionsäure betrachtet werden. Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht insbesondere die von SCHULTZE und BARBIERI (Ber. Chem. Ges. 16. 1711) neuerdings ermittelte Tatsache, daß die Phenylamidopropionsäure ein reguläres Zersetzungsprodukt der Eiweißkörper überhaupt darstellt. Untersuchungen von SCHOTTEN, welche demnächst publiziert werden, haben inzwischen weitere Analogien bezüglich des Schicksals der Phenylamidopropionsäure und des Tyrosins im Organismus ergeben und weisen darauf hin, daß erstere als die eigentliche Quelle der Hippursäurebildung im Organismus anzusehen ist.

\* Diese Zahlen sind erhalten worden, indem man die Dialyseflüssigkeit von drei verschiedenen Versuchen vereinigte, also mit 300 g operierte, man erhielt so 0,0037 g pyrophosphorsaure Magnesia.



E. und H. SALKOWSKI (S. 505) teilen mit, daß bei der Fäulnis vom Tyrosin neben den vom Vf. früher beschriebenen Produkten auch Phenylpropionsäure aufträte, und schlossen daraus, daß auch das Tyrosin eine Quelle der Bildung dieser Säure bei der Zersetzung von Eiweiß sein könne. Bei den zahlreichen Versuchen über die Gewinnung der Fäulnisprodukte des Tyrosins, welche Vf. vor einigen Jahren angestellt habe, ist er weder der Phenyllessigsäure, noch der Phenylpropionsäure begegnet; allein es war ja möglich, daß Vf. dieselben übersehen hatte. Wenn man die gefaulten Tyrosinlösungen mit Schwefelsäure ansäuert und mit Äther extrahiert den Rückstand der Ätherauszüge nach Entfernung der Phenole aus Wasser krystallisiert, so erhält man zunächst fast reine Hydroparacumarsäure, die folgenden Krystallisationen liefern Gemenge dieser Säure mit mehr oder weniger p-Oxyphenyllessigsäure; die letzten Mutterlaugen erstarren beim weiteren Verdunsten krystallinisch und zeigen einen weit unter  $100^{\circ}$  liegenden Schmelzpunkt. Da Vf. solche eingedampfte Mutterlaugen (ca. 12 g), welche bei der Fäulnis von gegen 100 g Tyrosin zurückgeblieben waren, noch besaß, so war es von Interesse, dieselben von neuem auf einen Gehalt von Phenyllessigsäure und Phenylpropionsäure zu untersuchen; denn die Gesamtmenge dieser Säuren, wenn dieselben bei der Fäulnis des Tyrosins oder der Hydroparacumarsäure überhaupt gebildet worden waren, mußten sich in diesen Rückständen vorfinden.

Zur Isolierung derselben wurden die krystallinischen Massen mit Benzol zerrieben und mit kaltem Benzol ausgezogen; das Benzol löst die Homologen der Benzoesäure schon in der Kälte sehr leicht auf, während die Oxy Säuren der Parareihe in demselben sehr schwer löslich sind. Der Rückstand der bei niedriger Temperatur verdunsteten Benzollösungen betrug nur wenig über  $\frac{1}{2}$  g nicht krystallisierender Säuren; er wurde mit Wasserdämpfen destilliert, solange das Destillat sauer reagierte, das letztere wurde mit Äther ausgeschüttelt; nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb nur ein ganz kleiner Rückstand, welcher auch nach längerem Stehen nicht krystallisierte; insbesondere zeigte er auch nach längerem Stehen nicht die Erscheinung, welche Gemische fetter Säuren mit Benzoesäure und ihren homologen Säuren regelmäßig zeigen, daß nämlich kleine Krystallnadeln aus dem Sirup allmählich heraussublimieren und über demselben an der Glaswand sich festsetzen. Zu einer Siedepunktsbestimmung waren die Mengen der erhaltenen Säuren bei weitem nicht ausreichend. Dieser Versuch zeigt, daß in den vom Vf. ausgeführten Fäulnisversuchen des Tyrosins Homologe der Benzoesäure nicht oder nicht in nachweisbarer Menge gebildet worden waren. Er hält deshalb die Möglichkeit nicht für ausgeschlossen, daß die von E. und H. SALKOWSKI aus Tyrosin erhaltene Phenylpropionsäure aus einem Gehalte des Tyrosins an Phenylamidopropionsäure herrührten. Er bemerkt noch, daß das von ihm benutzte Tyrosin von anderen Amidosäuren, insbesondere der Phenylamidopropionsäure dadurch getrennt worden war, daß es aus der Lösung des salzsauren Salzes durch Wasser ausgefällt wurde, wobei die nicht hydroxylierten Amidosäuren in Lösung bleiben.

E. und H. SALKOWSKI schlossen aus ihrem Fäulnisversuche mit Tyrosin aber weiter, daß das Tyrosin auch eine Quelle der Bildung der Phenylpropionsäure im Tierkörper, mit anderen Worten, der Hippursäure, sein könne. Da Vf. in den letzten Jahren eine große Reihe von Fütterungsversuchen mit Tyrosin ausgeführt hat oder von anderen hat ausführen sehen, so möchte er bei dieser Gelegenheit den früheren Publikationen über diesen Gegenstand eine Beobachtung nachtragen, welche damals als unwesentlich nicht besonders angeführt worden war, daß nämlich bei allen jenen Versuchen der Harn vom Menschen, Hunde und Kaninchen niemals eine Steigerung der Hippursäureausscheidung zeigte, selbst nicht nach Gaben von 25 g Tyrosin. Ja, in manchen Fällen enthielt der Harn von Kaninchen bei den Versuchen BLENDERMANN's nach großen Gaben Tyrosins so gut wie gar keine Hippursäure. Vf. zweifelt nicht daran, daß E. und H. SALKOWSKI bei der Wiederholung dieser Versuche zu ähnlichen Ergebnissen gelangen werden, und hält es für ausgemacht, daß das Tyrosin bei der Hippursäurebildung im Organismus unbeteiligt ist. (Monatsh. f. Chem. 7. 553—58.)

### Kleine Mitteilungen.

**Maßanalytische Bestimmung der Wolframsäure,** von O. v. d. PFORDTEN. Wolframsäure wird durch Zink in saurer Lösung zu  $WO_2$  reduziert. Zur maßanalytischen Bestimmung der Wolframsäure wird die Lösung des Salzes in wenig Wasser, welche nur 0,1 g  $WO_2$  enthalten darf, auf dem Wasserbade erwärmt und mit 70—80 ccm einer 27 prozentigen

Salzsäure, dann mit 14—15 g Zink in Stangenform versetzt. Die anfängliche Erwärmung verhindert eine Abscheidung von Wolframsäure in fester Form; eine spätere Erwärmung der Lösung ist unnötig. Hat dieselbe die rote Farbe angenommen, so kühlt man das Kölbchen völlig ab und spült den Inhalt desselben rasch und vorsichtig unter Umrühren in eine Porzellanschale, in welche man überschüssiges Permanganat, 40 ccm Mangansulfatlösung und 70—100 ccm verdünnte Schwefelsäure, jedoch sonst kein Wasser, gebracht hatte. Erst nach dem Ausspülen des Kölbchens verdünnt man auf etwa 1 l, läßt überschüssige Ferrosulfatlösung einfließen und titriert mit Permanganat bis zum Eintritte der Rosafärbung. Die Methode hat den Nachteil, daß sich nur sehr kleine Mengen Wolframsäure auf diese Weise reduzieren lassen, wodurch die prozentischen Fehler leicht groß werden; man kann jedoch durch Verdünnung einer größeren Salzmenge auf bestimmtes Volum und Abziehen einer Anzahl Kubikzentimeter leicht der gestellten Bedingung genügen. 1 ccm Permanganat mit 0,0273 mg Sauerstoff entspricht 3,96 mg  $\text{WO}_3$ . (Ber. Chem. Ges. 16. 508; Pol. Journ. 249. 95—96.)

**Selen in der rohen Salzsäure**, von G. E. DAVIS. Technische Salzsäure kann oft zu bestimmten Zwecken nicht gebraucht werden, z. B. in Ölraffinerien, Drahtwerken, Bleichereien und dergl., vermeintlich wegen zu großem Gehalte an Eisen oder Arsen. Vf. berichtet, daß die Salzsäure oft mit ziemlichen Mengen Selen verunreinigt, und daß deren Unbrauchbarkeit für bestimmte Zwecke hauptsächlich dieser Beimengung zuzuschreiben ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883. 157) Pol. J. 249. 96.)

**Verfahren, Knochen und Elfenbein dauernd weiß zu machen**, von C. PUSCHER. Wie man durch Einlegen von Knochen oder Elfenbein in eine konzentrierte Lösung von Kupferoxydamoniak und nachfolgendem Abspülen mit Wasser künstlichen Türkis erhält, so empfiehlt Vf., Knochen und Elfenbein dadurch eine dauernd weiße Farbe zu erteilen, daß man sie in eine ammoniakalische Zinklösung legt, welche mit etwas Kupfervitriol versetzt ist. Zur Herstellung dieser Lösung übergießt man 25 g reines Zinkweiß mit 40 ccm Wasser und fügt dann nach und nach 50 g konzentrierte Salzsäure hinzu, dann 150 ccm heißes Wasser und unter Umrühren noch soviel Ammoniak, bis das anfangs niederfallende Zinkhydrazid sich fast ganz wieder aufgelöst hat. Überschufs ist zu vermeiden. Schließlich setzt man etwas Kupfervitriollösung hinzu, um den gelblichen Ton der mit der Flüssigkeit behandelten Knochen in einen bläulich weißen zu verwandeln.

Durch Lichteinwirkung gelb gewordene Knochenfabrikate, einige Tage lang in diese Lösung gelegt und dann mit Wasser gewaschen, werden dadurch dauernd weiß gefärbt und erhalten beim Polieren einen sehr schönen Glanz. (Kunst und Gewerbe 1883. 187; Pol. J. 249. 96.)

---

**Inhalt:** Armstrong, H. E., Kohlenwasserstoffe des Camphers 609. — Arnaud, Cinchonamin 612. — Baumann, E., Aromat. Subst. des Tierkörpers 622. — Beckurts, H., Ferro- und Ferrycyanstrychnin und ein Oxystrychnin 612. — Bouteux, L., Brotgärung 614. — Casali, Ptomaine 613. — Davis, G. E., Selen in der rohen Salzsäure 624. — Egger, E., Vorkommen von blau gefärbtem Zellinhalte in der Kleberschicht von Roggenkörnern 618. — Frankland, P. F., und F. Jordan, Gase, die sich bei der Heubildung entwickeln 616. — Gautier, A., und A. Etard, Bakterienzüchtung der Eiweißkörper 617 und 618. — Hanriot, Umwandl. von Brucin in Strychnin 612. — Jaksch, R. v., Acetessigsäure im Harn 622. — Jodin, V., Rolle der Kieselsäure bei der Vegetation des Mais 619. — Körner und Böhringer, Alkaloide der Angusturarinde 613. — Loew, O., Protoplasma 614; Gegen BAUMANN 614; Konst. des Albumins 614. — Maly, R., und R. Andreasch, Caffein und Theobromin 612. — Mayer, A., Gärung außerhalb der Hefezellen 616. — Meissel, E., und F. Böcker, Bohnen von Soja hispida 619. — Müntz, A., und E. Aubin, Quellen des gebundenen Stickstoffes an der Oberfläche des Bodens 619. — Nägeli, C., Gärung außerhalb der Hefezellen 616. — Niederist, G., REICHENBACH's Picamar 615. — Palm, R., Boraxlösung zum Ausziehen von Farbstoffen 615. — Petermann, A., Dialyse des Ackerbodens 620. — Pfordten, O. o. d., Maßanalyt. Best. der Wolframsäure 623. — Puschner, C., Knochen und Elfenbein dauernd weiß zu machen 624. — Renard, A., Pyrogene Zersetzung des Colophoniums 615. — Skraup, Zd. H., und A. Cobenzl,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthochinolin 609. — Skraup, Zd. H., und G. Vortmann, Derivate des Dipyridyls 610. — Tresidder, R. C., Darst. von Dichinolin 613.

---

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

---

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6-8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

## REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

### Wochenbericht.

#### 7. Analytische Chemie.

**H. Beckurts**, Über die Anwendung des Phenolphthaleins als Indikator. Das Phenolphthalein ist in wässriger und in saurer Lösung vollkommen farblos und wird durch den geringsten Überschuss eines Alkalis intensiv purpurrot. Der Farbenübergang ist plötzlich, die Färbung intensiv, ebenso plötzlich verschwindet die Farbe durch eine Spur Säure. So empfindlich das Reagens gegen die sogen. fixen Basen ist, so wenig präzise reagiert dasselbe auf Ammoniak, da bei der Titration einer Säure mit Ammoniak, und umgekehrt, der Übergang von rot in farblos und von farblos in rot kein plötzlicher, und die Intensität der Rotfärbung beim Vorwalten des Ammoniaks anfangs eine geringe ist und erst mit der Menge des überschüssigen Ammoniaks zunimmt, so daß man im Zweifel ist, wann die Sättigung einer ammoniakalischen Flüssigkeit mit einer Säure vollständig ist. (Pharm. Centralh. 24. 333-34.)

**H. Beckurts**, Zur Anwendung des Phenacetolins als Indikator in der Alkalimetrie. **DEGENER** (81. 411) beschreibt die Darstellung desselben und empfiehlt es namentlich zur Bestimmung der Erdalkalien neben den kohlensauren Salzen. **LUNGE** hat seitdem die Brauchbarkeit desselben zur Bestimmung von Ätznatron neben kohlensaurem Natrium dargethan. Die Anwendbarkeit des neuen Indikators gründet sich auf folgendes Verhalten. Das Phenacetolin ist vermutlich eine Phenolsäure, die also neben dem Carboxyl, (COOH), noch ein Hydroxyl, (OH), enthält, und giebt mit kohlensauren Salzen rot gefärbte neutrale Salze, in welchen letzteren der Wasserstoff des Carboxyls und Hydroxyls durch Metall ersetzt wurde. Das rot gefärbte neutrale Salz des Phenacetolins wird durch Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, weshalb man bei Benutzung dieses Indikators kohlensaure Alkalien in der Kälte bestimmen kann. Die Lösung eines kohlensauren Alkalis färbt sich mit einigen Tropfen der alkoholischen Lösung des Phenacetolins intensiv rot. Die rote Färbung geht, sobald alles kohlensaure Alkali gesättigt ist, plötzlich und scharf in goldgelb über. Versetzt man eine Lösung, die z. B. neben einem kohlensauren Alkali Ätzalkali enthält, mit einigen Tropfen des Indikators, so wird diese kaum gelblich gefärbt, sobald aber durch die Säure alles Ätznatron gesättigt ist, schlägt diese Farbe deutlich in rosa um, bei weiterem Zusatze der Säure wird die Rosafärbung noch intensiver, in dem Augenblicke, wo alles kohlensaure Alkali gesättigt ist, geht die rote Färbung in gelbrot und plötzlich in goldgelb über. Die bis zum Eintritte der Rotfärbung verbrauchte Menge der Säure entspricht der Menge des Ätzalkalis, die bis zum Verschwinden der roten Färbung verbrauchte Menge der des kohlensauren Alkalis. Auch das Ammoniumsalz des Phenacetolins ist rot gefärbt, so daß das Reagens außer zur Titration von kohlensauren Salzen und Ätzalkalien und alkalischen Erden neben deren Carbonaten auch zur Titration von Ammoniak benutzt werden kann. Überhaupt ist das Phenacetolin ein sehr scharfes Reagens auf Ammoniak. Ein mit der Lösung desselben befeuchteter Papierstreifen färbt sich durch die geringste Menge von in der Luft befindlichem Ammoniak rosarot. (Pharm. Centralh. 24. 334-35.)

**Anton Orlowski**, Ersetzung des Schwefelwasserstoffes bei dem systematischen Gange

der qualitativen Analyse durch unterschwefligsaures Ammon. (Ztschr. anal. Chem. 22. 357 bis 366.)

**A. Gawalowski**, *Ein Indikator, welcher den neutralen Endpunkt der Titration bei der Alkalimetrie und Acidimetrie direkt anzeigt*. Wie bekannt, ermöglichen die gebräuchlichen Indikatoren immer nur die Einstellung auf geringen Alkali- oder Säureüberschuss. Mengt man alkoholische Lösungen von Phenolphthalein und Dimethylanilinorange (sog. Methylorange), so erhält man einen Indikator, der durch einen Tropfen Normalsäure (gleichfalls im Überschusse zugesetzt) rosarot tingiert wird; herrscht aber weder Säure noch Alkali vor, ist sonach der Neutralitätspunkt getroffen, so erscheint die mit diesem Indikator tingierte Lösung hell citronengelb. Die Farbenübergänge bedürfen immer 4 bis 5 Sekunden Zeit. Unseres Wissens ist dies durch andere Indikatoren nicht erreichbar. Dieser Indikator ist sonach zur Kontrolle der Normallösungen sehr brauchbar. Die gemischten Farbstofflösungen bleiben nach den bisherigen Erfahrungen mindestens fünf Tage vollkommen empfindlich. (Ztschr. anal. Chem. 22. 397.)

**W. Lenz**, *Reinigung von Schwefelwasserstoff für gerichtlich-chemische Untersuchungen*. Zur Beseitigung jeder Spur von Arsen wendet Vf. ein System von vier Waschflaschen an, welche im Viereck auf einer dicken Eisenplatte stehen und während des Versuches auf 60–70° erhitzt werden. Am besten enthält jede der Waschflaschen etwa 20 ccm Flüssigkeit, die erste wird mit einer Mischung aus einem Teile offizineller Salzsäure und zwei Teilen Wasser, die zweite mit einer solchen aus einem Teile Salzsäure und vier Teilen Wasser, die dritte mit einem Teile Salzsäure und acht Teilen Wasser, die vierte mit destilliertem Wasser beschickt. Als Pfropfen werden nur Kork, keine Gummistopfen verwendet. Das System der Waschflaschen wird am besten durch Glasröhren ohne Gummiverbindungen fest hergestellt; zu Gasleitungsschläuchen sollten nur schwarze, nicht vulkanisierte Gummischläuche benutzt werden. Das so gewaschene Schwefelwasserstoffgas konnte stundenlang in warme verdünnte Salzsäure geleitet werden, ohne in derselben einen Niederschlag von Schwefelarsen zu veranlassen, während das aus denselben Materialien bereitete, aber nur mittels einer oder zweier mit Wasser beschickten Waschflaschen gewaschene Schwefelwasserstoffgas schon nach halbstündigem Einleiten in dieselbe Salzsäure einen Niederschlag von nicht unbedeutendem Arsengehalte erzeugte. (Ztschr. anal. Chem. 22. 393–94.)

**J. Kjeldahl**, *Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffes in organischen Körpern*. Das Prinzip dieser Methode ist, die betreffende Substanz einige Zeit hindurch mit einer reichlichen Menge konzentrierter Schwefelsäure bis auf einen Siedepunkte der Säure nahe liegende Temperatur zu erhitzen und die so erhaltene Lösung dann mit überschüssigem, trockenem, pulverigem Permanganat zu oxydieren. Unter diesen Umständen wird der in organischen Verbindungen anwesende Stickstoff vollständig als schwefelsaures Ammoniak abgegeben, das nach beendigter Oxydation und Übersättigung mit Natron einfach abdestilliert werden kann, um nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt zu werden. (Ztschr. anal. Chem. 22. 366–82.)

**O. Hehner**, *Bestimmung der Härte des Wassers ohne Seifenlösung*. Der Vf. legt in einer größeren Arbeit ausführlich dar, weshalb die CLARK'sche Härteprobe zu unsicheren Resultaten führen müsse, und beschreibt die von ihm gebrauchte Methode zur Bestimmung der vorübergehenden und bleibenden Härte, welche eine Erweiterung von MOHR's Verfahren darstellt. Als Normallösungen bedient er sich einer Schwefelsäure, welche 0,98 g  $H_2SO_4$  im Liter enthält, und einer Lösung von 1,06 g reinen, frisch geglühten Natriumcarbonates im Liter; je 1 ccm dieser Lösungen neutralisiert oder fällt 0,001 g  $CaCO_3$ . 100 ccm des zu prüfenden Wassers werden mit Phenacetolin, Methylorange oder Cochenille versetzt, nahe zum Sieden erhitzt und mit Normalsäure neutralisiert. Jeder Kubikzentimeter zeigt 1° vorübergehender Härte an, berechnet auf 100 000 Teile. Andere 100 ccm werden mit einem Überschusse der Normalsodalösung in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand mit frisch ausgekochtem, destilliertem Wasser aufgenommen, filtriert und das heiße, klare Filtrat mit der Normalsäure titriert. Die Menge des angewandten Alkalis nach Abzug der verbrauchten Säuremenge zeigt die bleibende Härte an, ausgedrückt in ihrem Äquivalente zu kohlensaurem Kalk. (The Analyst; Pharm. C.-H. 24. 383.)

**Eug. Demarçay**, *Über einige Reaktionen des Tellurs*. (Bull. Par. 40. 99–100.)

**Ferd. Pecirka**, *Über die Bestimmung des Jods im Harn nach Kersting*. Das verbesserte Verfahren ist folgendes: 50 ccm Harn werden mit 0,5 g Salpeter (5 ccm einer zehnprozentigen Lösung) und 5 ccm einer Normalsodalösung in einer Platinschale verdunstet. Man erwärmt dabei die Flüssigkeit bis nahe zum Sieden bis zu Ende, wodurch man erreicht, daß sich der eingedickte Rückstand aufbläht, auf der Wand der Schale verteilt und so leicht völlig austrocknet. Bei niedrigerer Abdampfungstemperatur sammelt

sich der Rückstand vorwiegend am Boden der Schale in dicker Schicht an und decrepitiert dann beim Trocknen. Der trockne Rückstand wird sofort weiß gebrannt, mit 5 ccm einer zehnprozentigen Natronlauge versetzt und in der nötigen Menge Wasser gelöst. In die Lösung legt man ein Zinkstäbchen von einigen Kubikzentimetern Länge, hält die Flüssigkeit warm, giest sie nach einer Stunde in ein 100er-Kölbchen ab und spült Schale und Zinkstab nach. Man versetzt darauf die Flüssigkeit mit etwas Stärkelösung und säuert sie mit mäßig verdünnter Schwefelsäure (1:4) an. Wird die Flüssigkeit dabei nur schwach blau, so kann man sie sofort zum Titrieren verwenden; ist sie dagegen stark blau oder gar grün oder braun, so muß die überschüssig vorhandene salpetrige Säure entfernt, das Jod wieder in Jodwasserstoff übergeführt werden. Zu diesem Zwecke setzt man der Flüssigkeit tropfenweise eine Lösung von schwefligsaurem oder saurem schwefligsaurem Natron zu und leitet in die Flüssigkeit einen ziemlich lebhaften Strom von Kohlendioxid. Das Einleiten von Kohlendioxid ist deshalb nötig, weil die salpetrige Säure durch die schweflige Säure zu Stickoxyd reduziert wird, dieses in der Flüssigkeit gelöst bleibt und sich, sobald die Flüssigkeit mit Luft in Berührung kommt, wieder zu salpetriger Säure oxydiert. Der Hergang bei dieser Reaktion ist derselbe, wie bei der Schwefligsäurefabrikation. Hat man einen Überschuss an schwefliger Säure hinzugefügt, so entfernt man diesen unter Einleiten von Kohlendioxid wieder durch tropfenweisen Zusatz einer verdünnten Lösung von salpetrigsaurem Natron. Man ist sicher, weder schweflige Säure in der Flüssigkeit zu haben, durch welche das Palladiumchlorür reduziert werden würde, noch salpetrige Säure, wenn die Flüssigkeit schwach blau ist. Das Filtrat verwendet man zur Titrierung. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 491—96.)

**John Ruffe**, Über Bestimmung von Stickstoff bei Gegenwart von Nitraten. KÖNIG und GOLDBERG haben kürzlich vorgeschlagen, den Gesamtstickstoff organischer Substanzen, welche Nitrate enthalten, durch Verbrennen mit einer Mischung von Natronkalk, Weinsäure und xanthogensaurem Kali in Form von Ammoniak zu bestimmen. Der Vf., welcher schon früher gefunden hatte, daß Kaliumxanthogenat mit Natronkalk allein zu diesem Zwecke unbrauchbar ist, hat das neue Verfahren experimentell geprüft und gefunden, daß es nur dann annähernd und richtige Resultate liefert, wenn die Menge des Nitrastickstoffes gering (bis zu ca. 1 p. c. der angewandten Substanz) ist. Dagegen wurden bei der Analyse von reinem Natronsalpeter nach dieser Methode nur 10,52 p. c. Stickstoff anstatt 15,47 p. c. gefunden. Der Vf. bezeichnet das Verfahren daher als unbrauchbar und empfiehlt dagegen das früher von ihm vorgeschlagene Verbrennen mit einer Mischung von Natronkalk, Natriumhyposulfit und Holzkohle. (Journ. Soc. Chem. Ind. 2. 21; Chem. Ind. 6. 82.)

**Wareg Massalski**, Über Stickstoffbestimmung in ammoniakhaltigen Düngemitteln. Der Vf. beschreibt einen Apparat, welcher im wesentlichen mit dem KNOF'schen Azotometer übereinstimmt; er knüpft daran Mitteilungen über die Analyse stickstoffhaltiger Düngemittel. (Bull. Par. 40. 18—21.)

**E. Bosshardt**, Über Ammoniakbestimmung in Pflanzensäften und Pflanzenextrakten. Zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes der Pflanzen kamen bisher hauptsächlich zwei Methoden zur Verwendung: entweder hat man das Ammoniak aus der mit Kalkmilch mischten Flüssigkeit in der Kälte abdunsten lassen und in titrierter Säure aufgefangen (Methode von SCHLÖSING), oder man hat die ammoniakhaltige Flüssigkeit der Destillation mit Magnesia unterworfen. Die Anwendung dieser Methoden kann wohl nicht beanstandet werden, wenn es sich um Extrakte handelt, welche neben Ammoniaksalzen keine anderen Stickstoffverbindungen enthalten, als Eiweißstoffe, Peptone, nicht flüchtige Alkaloide und stickstoffhaltige Glykoside. Anders ist die Sachlage, wenn sich in den Extrakten auch Asparagin und Glutamin vorfinden. Daß diese Amide, welche bekanntlich leicht unter Wasseraufnahme in asparaginsaures, resp. glutaminsaures Ammonium übergehen, bei der Ammoniakbestimmung nach SCHLÖSING's Methode eine Störung hervorbringen können, ergibt sich aus Beobachtungen von E. SCHULZE. Auf Veranlassung desselben hat der Vf. es unternommen, diesen Gegenstand eingehender zu bearbeiten und festzustellen, wie sich in Asparagin und Glutamin enthaltenden Extrakten das Ammoniak bestimmen läßt.

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit sind folgende Schlusfolgerungen abzuleiten:

1. Bei direkter Verwendung asparagin- und glutaminhaltiger Pflanzenextrakte für die Ammoniakbestimmung nach SCHLÖSING's Methode oder für die Destillation mit Magnesia fallen die Resultate zu hoch aus.

2. Ziemlich richtige (etwas zu niedrige) Resultate erhält man, wenn man die genannten Amide durch salpetersaures Quecksilberoxyd ausfällt und die mit Schwefelwasserstoff behandelten Filtrate der Destillation mit Magnesia unterwirft.

3. Durch Ausfällung des Ammoniaks mit Phosphorwolframsäure und Destillation der in Wasser verteilten Niederschläge mit Magnesia (oder auch durch Behandlung derselben

nach SCHLÖSING's Methode) läßt sich der Ammoniakgehalt von Pflanzensäften und Pflanzenextrakten mit genügender Genauigkeit bestimmen. (Ztschr. anal. Chem. 22. 329—47.)

**Adolph Tamm**, Über die Auflösungsweise der Eisencarburete zur Phosphorbestimmung durch Ammoniummolybdat. Dieser Methode hat man oft vorgeworfen, daß sie den Phosphorgehalt zu niedrig angiebt, und deshalb die Bestimmung in Form von Magnesiumphosphat empfohlen. Diese sehr zeitraubende Methode wird viel in Amerika, jene dagegen in England, Frankreich etc. angewendet. Die Molybdatmethoden verlangen aber eine passende Auflösungsweise des Eisens, sonst fallen die Resultate allerdings viel zu klein aus. Vf. hat nun gefunden, daß die Methode A das höchste, und die Methode B das kleinste Resultat liefert.

A. 1 g Eisen wird in 12 ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht auf einer etwa 1 cm dicken Gufseisenplatte, die man von unten mit Gasflammen heizt, kochend aufgelöst und zur Trockne abgedampft; die Probe wird dann noch eine Stunde lang mitten über einer Gasflamme erhitzt, wo die Wärme mindestens 200° C. beträgt. Dann setzt man ca. 6 ccm. Chlorwasserstoffsäure von 1,19 spez. Gewicht hinzu, kocht wieder ein und erhitzt eine Stunde lang wie oben. Die trockne Masse löst man unter Kochen in 6 ccm Chlorwasserstoffsäure von 1,19 spez. Gewicht; der Säureüberschuß wird möglichst abgedampft, ohne irgendwie Eisenchlorid zu verflüchtigen. Nach Zusatz von ca. 5 ccm Wasser wird die Lösung filtriert und die Phosphorsäure mit Molybdänlösung versetzt, wo sich dann erstere vollkommen ausfallen läßt.

B. 1 g Eisen löst man in 12 ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht auf dem Wasserbade und dampft zur Trockne ein; dann löst man die Masse mit 3 ccm Chlorwasserstoffsäure von 1,12 spez. Gewicht, verdünnt mit 4 ccm Wasser, filtriert und fällt mit Molybdänlösung. B. hat dem Vf. nun allemal weniger Phosphor ergeben als A, und der Unterschied wächst, wenn auch nicht proportional, mit dem wirklichen Phosphorgehalte des Eisens; auch ein größerer Gehalt an gebundenem Kohlenstoffe scheint den Unterschied zu erhöhen.

Die in der Quelle angegebenen 25 Beispiele weisen eine Differenz von 0,005 bis 0,150 p. c. nach. Was verursacht dieselbe? Nicht eine unvollständige Eisenauflösung nach der Methode B, es bleibt kein Phosphorrückhalt in den Filtrierständen; ferner hatte der Phosphorsäureniederschlag in beiden Fällen dieselbe Zusammensetzung. Die nach B weniger ausgefallte Phosphorsäure muß also in der Lösung in einer Verbindung übrigbleiben, die mit Ammoniummolybdat nicht fällbar ist, und dies scheinen die Humussäuren zu bewirken, welche beim Eisenlösen in Salpetersäure von dem gebundenen Kohlenstoffe gebildet, und die nach B nicht zersetzt werden, sondern der Lösung eine bräunliche Farbe geben. Die Methode A hingegen pflegt rein gelbe Lösungen zu liefern. Bei der Untersuchung von Eisenerzen aber hat das starke Eintrocknen auf der Gufplatte dieselben Resultate geliefert, wie das Eintrocknen auf dem Wasserbade. (Jern. Kont. Ann. 1883. Heft 2; B.- u. H.-Z. 42. 333.)

**Millot**, Über die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure nach Gladding. (Bull. Par. 40. 101—4.)

**G. C. Caldwell**, Über Pemberton's Methode der volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure. Der Vf. rühmt die Brauchbarkeit dieser neuerlich (82. 604) beschriebenen Methode und giebt einige Verbesserungen an. (Chem. N. 48. 61—62.)

**Griffin**, Erkennung von Arsen neben Antimon. Nach FLEITMANN's Verfahren wird 1 ccm der Arsenlösung mit 5 ccm Atznatronlösung von 1,261 spez. Gewicht, und etwas Aluminiumdraht oder Zink in einem Reagensrohre zusammengebracht, in welches ein Stopfen Baumwollenzeug eingeschoben wird, und dann mit einem Streifen Filtrierpapier schnell geschlossen, welches mit fünfprozentiger Silbernitratlösung befeuchtet worden. Arsen entwickelt hierbei Arsenwasserstoff, und Antimon bleibt unangegriffen. Bei 15,5° färbten 0,001 g arsenige Säure in zwei Minuten das Papier schwarz, 0,0005 g in neun Minuten, 0,00025 g in elf Minuten, 0,0002 g in 35 Minuten. Darunter wurde kein Einfluß mehr bemerkt. (New. Remed. 2. 247; B.- u. H.-Z. 42. 200.)

**Leroy W. Mac Cay**, Eine neue Methode zur volumetrischen Bestimmung des Arsens. (Chem. N. 48. 7—9. 6. Juli.)

**E. Salkowski**, Nachweis der Arsensäure durch Silberreaktion. Lösungen arsensaurer Salze geben bekanntlich mit Silbernitrat einen rötlich gefärbten Niederschlag, der sich recht gut zur Erkennung der Arsensäure benutzen läßt. Die Reaktion mißlingt im Gange der Analyse Anfängern öfters, weil das arsensaure Silber bekanntlich nicht allein in Salpetersäure und Ammoniak, sondern auch in salpetersaurem Ammon löslich ist. Man umgeht diese Schwierigkeit, wenn man die Lösung des Schwefelarsens in rauchender Salpetersäure, nachdem diese größtenteils durch Abdampfen entfernt ist, mit in Wasser aufgeschwemmtem kohlensauren Kalk oder Baryt erwärmt und filtriert. Die Salze der Arsensäure mit Calcium und Barium sind zwar schwer löslich, aber hinreichend löslich

für die Silberreaktion, das Filtrat giebt daher ausnahmslos bei Gegenwart von Arsensäure mit Silbernitrat einen rötlichen Niederschlag von arsensaurem Silber. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 123.)

**J. E. Stead**, *Über den Nachweis kleiner Mengen von Kohlenstoff in Eisen und Stahl, und eine neue Form des Chromometers*. Wenn es sich um sehr kleine Mengen Kohlenstoff im Eisen handelt, so wird eine genaue Beobachtung der Farbe durch die Färbung des Eisennitrates beeinträchtigt. Der Vf. hat gefunden, daß die färbende Substanz, welche durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf weißes Roheisen und Stahl entsteht, in Kali- und Natronlauge löslich ist und dadurch zugleich  $2\frac{1}{2}$  mal dunkler gefärbt ist. Hierdurch ist ein Mittel gegeben, das Eisen ganz von jener Substanz zu trennen, indem man zu der salpetersauren Lösung etwas Kali- oder Natronlauge setzt. Vf. macht genaue Angaben über die Ausführung dieser Methode, auch beschreibt er einen Apparat zur Vergleichung der Farbe mit der einer Normallösung. (Chem. N. 47. 285—87. 22. Juni.)

**J. Barnes und W. T. Liddle**, *Maßanalytische Bestimmung von Sulfoeyaniden*. Da die Sulfoeyanide des Handels häufig mit minderwertigen Salzen verfälscht sind, so ist es von Wichtigkeit, eine Methode zu haben, welche eine rasche und befriedigend genaue Bestimmung des Sulfoeyangehaltes gestattet. Eine von den Vffn. erprobte Methode beruht darauf, daß, wenn die Lösung eines Sulfoeyanids mit einem Kupferoxydsalze bei Gegenwart eines Reduktionsmittels, z. B. Natriumdisulfit, versetzt wird, das unlösliche sulfoeyansaure Kupferoxydul sich abscheidet. Das Ende der Reaktion giebt sich dadurch zu erkennen, daß ein Tropfen der Lösung mit Ferrocyanium eine braune Färbung liefert. Zur Ausführung bedarf man: 1. Eine Lösung von Kupfersulfat, welche 6,2375 g im Liter enthält, von der daher 1 ccm 0,00145 g SCN entspricht. 2. Eine Lösung Natriumdisulfit vom spez. Gewichte 1,3. 3. Eine Lösung von Kaliumferrocyanid, die ca. 1 Tl. auf 20 Tle. Wasser enthält. Von dem zu untersuchenden Sulfoeyanid werden ca. 3 g abgewogen, in Wasser gelöst, zu 1 l aufgefüllt und von der Lösung 25 ccm abgemessen. Hierzu fügt man 3 ccm der Disulfitlösung, erhitzt zum Kochen und fügt 20 ccm der Kupferlösung aus einer Bürette zu. Nach gutem Umschütteln läßt man etwa eine Minute absetzen, nimmt einen Tropfen der Lösung mit einem Glasstabe heraus und bringt ihn mit Ferrocyanium zusammen. Wenn keine Braunfärbung eintritt, fährt man mit dem Zusatz von Kupferlösung fort, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit Ferrocyanium augenblicklich braun wird. Während der Titrierung sieht man, daß die gemischten Tropfen sich, nachdem sie etwa eine Minute gestanden haben, auch braun färben; dies beruht aber nicht auf der Gegenwart von überschüssigem Kupfer, sondern auf der Oxydation des suspendierten Cuprosulfoeyanids zu Cuprisalz. Man muß daher besonders Gewicht darauf legen, daß die Braunfärbung augenblicklich eintritt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 2. 122; Chem. Ind. 6. 176.)

**W. Lenz**, *Zur Gehaltsbestimmung von künstlichem Jodkalium*. (Ztschr. anal. Chem. 22. 391—93.)

**J. Lawrence Smith**, *Methoden zur Analyse des Samarskits durch Fluorwasserstoffsäure; Auflösung von Columbit und Tantalkit durch dieselbe Säure. Über die Trennung der Thorerde von anderen Oxyden. Quantitative Bestimmung des Didymoxydes neben anderen Oxyden*. (Chem. N. 48. 13—15 und 29—31.)

**Charles T. Pomeroy**, *Bestimmung von Chlor, Schwefelsäure und Chrom bei Gegenwart von organischer Substanz*. Die Substanz wird mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat geglüht, der Glührückstand mit Wasser erschöpft und das Filtrat mit Kali, Natron oder Ammoniak versetzt und dann überschüssige Salpetersäure hinzugefügt. Man läßt die Mischung in der Kälte etwa 12 Stunden lang stehen, setzt Ammoniak hinzu, erhitzt zum Sieden und filtriert den Niederschlag von Chromoxyd ab, welches man mit heißem Wasser wäscht und wie gewöhnlich bestimmt. In dem Filtrate hiervon wird die Schwefelsäure als Bariumsulfat durch Fällung mit Bariumnitrat bestimmt, doch muß man den Niederschlag zuvor nochmals mit Natriumcarbonat schmelzen und wieder fällen. Das Chlor endlich bestimmt man mit Silbernitrat. (Chem. N. 48. 41. 27. Juli.)

**Ad. Carnot**, *Über neue charakteristische Reaktionen der Goldsalze*. (C. r. 97. 105 bis 108. [9.\*] Juli.)

**Ad. Carnot**, *Über das Goldoxydul und die kolorimetrische Bestimmung des Goldes*. (C. r. 97. 169—70. [16.\*] Juli.)

**C. L. Bloxam**, *Erkennung geringer Mengen von Silbercyanid*. Wenn ein Körnchen gefälltes Silbercyanid unter einem Mikroskop mit schwacher Vergrößerung geprüft wird, so erscheint es als eine amorphe Masse; setzt man aber einen Tropfen Ammoniak zu und erwärmt gelinde, so bildet es nadelförmige Krystalle. Silberchlorid, in der gleichen Weise behandelt, zeigt kleine Oktaeder. In einer Mischung von Cyanid und Chlorid lassen sich beide nebeneinander in dieser Weise unterscheiden. Bei dem gewöhnlichen Gange der

qualitativen Analyse, wo das Cyan und das Chlor, wenn sie nebeneinander vorkommen, durch Zusatz von Silbernitrat gefällt werden, erweist sich diese Probe als brauchbar. Das Silberrhodanid bildet auch Nadeln, wenn es in derselben Weise behandelt wird. Seine Abwesenheit läßt sich aber leicht durch Eisenchlorid nachweisen. (Chem. N. 48. 49. 3. August.)

**George R. Comings**, *Mafsanalytische Bestimmung des Silbers nach Volhard*. Die im Jahre 1874 von VOLHARD angegebene Silberprobe (74. 407) durch Titrieren der mit schwefelsaurem Eisenoxyd versetzten Silberlösung mittels Rhodanammonium von bekanntem Gehalte bis zur Entstehung einer bleibenden Rotfärbung hat mehrfachen Untersuchungen und Verbesserungen unterlegen. Die Ansichten gehen im allgemeinen dahin, daß die Probe bei gleicher Genauigkeit wie die GAY-LUSSAC'sche Probe einfacher auszuführen sei, und hat sie letztere daher auch aus vielen Laboratorien ganz verdrängt.

Das Verfahren beruht bekanntlich auf der starken Verwandtschaft der Sulfocyanssäure zum Silber und der Rotfärbung, die durch ihre Verbindung mit Eisen entsteht, und wird ausgeführt, indem man Ammoniumsulfocyanat zur Silberlösung in Gegenwart eines Eisenoxydsalzes fügt, bis nach vollständiger Niederschlagung des Silbers die Färbung der Eisenverbindung erscheint, die je nach der Menge des Sulfocyanates vom schwachen Braun zum tiefen Rot übergeht.

Bei den ersten Versuchen wandte Vf. Rhodanammoniumlösung von solcher Stärke an, daß 100 ccm etwas weniger als 1000 mg Ag niederschlagen, und es wurden von einer Zehntellösung kleine Mengen bis zur Entstehung der bleibenden Färbung hinzugefügt. Mehrere Reihen von je 10 bis 12 Proben wurden auf diese Weise durchgeführt und in ihren Resultaten mit denen der GAY-LUSSAC'schen Probe verglichen. Um schnellere und befriedigendere Resultate zu erhalten, wurde die Titerflüssigkeit so verändert, daß 100 ccm vollständig 1000 mg Ag niederschlugen und durch einen noch vorhandenen Überschuß eine Färbung entstand, die nun durch allmähliches Hinzufügen von Zehntelsilberlösung weggenommen wurde. Ein Vergleich mit der Kochsalzprobe ergab für dieses Verfahren etwas bessere Resultate, als für das erstere; dieselben stimmten in einigen Fällen vollständig mit der Feine, waren jedoch in anderen wieder von unbefriedigender Abweichung.

Der Vergleich mit der Chlornatriumprobe wurde nun verlassen, und es wurden Reihen von Feinsilber mit größter Sorgfalt abgewogen und beim Lösen derselben dafür gesorgt, daß alle niederen Oxyde des Stickstoffes durch Kochen ausgetrieben wurden. Um die Empfindlichkeit und Genauigkeit des Verfahrens zu untersuchen, wurden diese Proben nach dem ersten Zusatze mit zwei so verdünnten Lösungen behandelt, daß die eine in 12 ccm genau 1 mg Ag, die andere die entsprechende Menge Rhodanammonium enthielt. Diese Versuche wurden solange fortgesetzt, bis die wiederholt sich einstellenden Differenzen die Überzeugung herbeigeführt hatten, daß das Verfahren nur auf ein halbes Tausendstel genau ist. Da nun die Kochsalzprobe Differenzen von einem Viertel Tausendstel vollkommen deutlich und verläßlich angiebt, man sogar bei derartigen Proben Zehntel zu notieren gewohnt ist, so steht diese Probe für Feinsilber durchaus der Kochsalzprobe nach. Sind zehn oder mehr Prozente Kupfer im Silber, so kommt hinzu, daß die Färbung der Lösung die Beobachtung der Eisenreaktion stört, während bei der Kochsalzprobe Kupfer kein Hindernis ist.

Wenn die Probe auch nicht das Schütteln verlangt, wie die Kochsalzprobe, so ist nach der Erfahrung des Vf's. die erforderliche Zeit doch dieselbe wie bei jener; es wird dies herbeigeführt durch die Notwendigkeit längeren Kochens (zur Entfernung der Oxyde des Stickstoffes) und des Zusatzes des indizierenden Eisensalzes. Das Gesamtergebn seiner Untersuchungen ist die Überzeugung, daß die Kochsalzprobe der Rhodanammoniumprobe in ihrer jetzigen Gestalt entschieden überlegen ist.

Die Redaktion der B.- und H.-Ztg., welcher der vorstehende Artikel entnommen ist, bemerkt hierzu: Es ist zu bedauern, daß COMINGS nicht die Zahlenresultate seiner Versuchsreihen anführt, wie die deutschen Chemiker VOLHARD, LINDEMANN, RIEDERER dies gethan haben. Die Zahlen des Münchener Münzwardeins RIEDERER, welche VOLHARD (LIEB. Ann. 190. 20) als Beläge anführt, sprechen in hohem Grade für die Probe; bei 26 Proben betrug die durchschnittliche Abweichung der beiden Methoden ein Zehntausendstel, bei einer Probe sechs Zehntausendstel, bei 13 derselben war keine Differenz vorhanden. (Engin. and Min. J. 35. 2; B.-H.-Z. 42. 228—29.)

**C. H. Wolf**, *Über den Nachweis des Quecksilbers auf elektrolytischem Wege*. Eine Verbesserung der Methode von C. F. SCHNEIDER (Wien. Sitzungsber. 40. 239; Jahresber. 1860. 663). Durch Abbildungen erläutert. (Rep. anal. Chem. 3. 114—19. Blankenese.)

**Victor Lehmann**, *Über den Nachweis des Quecksilbers*. Der Vf. erwidert gegen PASCHKIS (82. 606) und bleibt bei seiner Behauptung, daß die LUDWIG'sche Methode weniger leicht zu handhaben ist, als andere. Was die Empfindlichkeit derselben betrifft,



so ist diese zwar bedeutend, wird aber von der der MAYER'schen übertroffen. Eine bedeutende Verbesserung des ursprünglichen LUDWIG'schen Verfahrens besteht nach PASCH-KIS darin, daß der quecksilberhaltige Zinkstaub vor dem Trocknen mit kalihaltigem Wasser gewaschen wird. Dies wird von dem Vf. bestätigt. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 362—65.)

**E. Drechsel**, Über die Anwendung von Phosphorsäure anstatt Schwefelsäure bei der Pettenkofer'schen Reaktion auf Gallensäuren. Vor einiger Zeit hatte Vf. angegeben, daß man bei Anstellung der PETTENKOFER'schen Reaktion auf Gallensäuren zweckmäßiger sirupdicke Phosphorsäure anstatt der konzentrierten Schwefelsäure anwende. In Nr. 43 der Chemikerzeitung vom vorigen Jahre findet sich nun eine Mitteilung von F. BECKER, daß ihm die Reaktion in dieser Abänderung nicht gelungen sei. Die Ursache dieses Mißlingens kann nach des Vf's. Erfahrungen eine doppelte sein: die Rotfärbung tritt nämlich nicht ein, wenn man zuviel Phosphorsäure oder auch zu konzentrierte anwendet. Sicher gelingt dieselbe, wenn man die zu prüfende feste Substanz (z. B. ein winziges Körnchen chlorsaures Natron) nebst einer Spur Rohrzucker in ganz wenig (1—3 Tropfen) einer Mischung von 5 Volumen käuflicher sirupdicker Phosphorsäure mit 1 Volum Wasser löst; erwärmt man jetzt das Ganze durch Eintauchen in kochendes Wasser, so stellt sich in kürzester Frist die schöne Rotfärbung ein, falls Gallensäuren zugegen sind. (Journ. prakt. Chem. 27. 424.)

**K. F. Mandelin**, Über Vanadinschwefelsäure, ein neues Reagens für Alkaloide. (Forts. von S. 460.) Nachdem der Vf. die Reaktionen der Vanadinschwefelsäure auf die wichtigsten Alkaloide einzeln besprochen und beschrieben hat, geht er an eine Vergleichung dieses Reagens mit anderen, insbesondere mit Kaliumdichromat und Ceroxyd mit Schwefelsäure, welche günstige Resultate ergab. Bevor die Vanadinschwefelsäure zur Identifizierung und Erkennung der forensisch wichtigsten Alkaloide in Vorschlag gebracht werden konnte, war es von größter Wichtigkeit, nicht allein die Empfindlichkeit dieses Reagens zu bestimmen, sondern gleichzeitig auch zu ermitteln, ob die Anwesenheit anderer Alkaloide die Reaktion des Strychnins zu beeinflussen oder zu verhindern imstande ist.

Um zu prüfen, ob andere gleichzeitig anwesende Alkaloide, wie Emetin und Morphin, die möglicherweise als Gegengifte gereicht worden, oder wie das Brucin, welches neben dem Strychnin in den Strychnosepräparaten, den Ignatiusbohnen etc., vorkommt, die Reaktion des Strychnins mit der Vanadinschwefelsäure modifizieren, hat Vf. 0,01 g Strychnin mit der gleichen Menge der wichtigeren, hier in betracht kommenden Alkaloide in 100 ccm Benzin, resp. Alkohol gelöst, verschiedene Quantitäten dieser Lösungen auf kleinen Uhrschildchen verdunsten lassen und die erhaltenen Rückstände der Reaktion unterworfen. Hierbei hatte er besonders diejenigen Alkaloide zu berücksichtigen, die zugleich mit dem Strychnin — nach DRAGENDORFF bekanntlich aus der ammoniakalischen Lösung mit Benzol — isoliert werden können. Die wichtigsten derselben sind: Aconitin, Atropin, Brucin, Chinin, Cinchonin, Codein, Narcotin, Emetin und Veratrin. Ausser diesen war besonders noch das Morphin zu berücksichtigen, weil dieses Alkaloid, wie schon erwähnt, zuweilen als Gegengift bei Strychninvergiftungen angewandt wird und dasselbe, wie aus den Versuchen von WORSLEY, REESE und MASING hervorgeht, die Empfindlichkeit der Strychninreaktion mit Dichromatschwefelsäure am meisten zu beeinflussen imstande ist.

Das Resultat dieser Versuchsreihe war ein sehr günstiges, indem die Vanadinschwefelsäure bei allen den erwähnten Alkaloidgemengen noch mit 0,001 mg Strychnin die Reaktion fast mit derselben Intensität, wie bei reinem Strychnin, erkennen ließ. Zur weiteren Kontrolle wurde ein Teil Strychnin mit den fünf- bis zehnfachen Mengen Morphin, Chinin und Emetin in Alkohol gelöst, verschiedene Quantitäten dieser Lösungen in bekannter Weise verdunsten gelassen und der Reaktion unterworfen. Auch diese verhältnismäßig großen Beimengungen anderer Alkaloide übten auf die Reaktion mit der Vanadinschwefelsäure nur einen geringen Einfluss. So trat die Reaktion z. B. bei der fünffachen Morphinmenge noch bei 0,005 mg Strychnin sehr deutlich ein. Sowohl die Blaufärbung als auch die später mit Kalilauge eintretende Rosafärbung waren gut zu erkennen; beim Morphin allein ist die Färbung anfangs nicht blau, wie sie hier eintritt, sondern blauviolett, auch giebt das Morphin bei späterem Versetzen mit Kalilauge keine rosa- oder karminrote Färbung, sondern es tritt Entfärbung oder geringe Grünfärbung ein. Bei der zehnfachen Emetinmenge konnte die Blaufärbung noch bei 0,005 mg Strychnin sehr deutlich wahrgenommen werden, ebenso erhielt Vf. sie bei der zehnfachen Chininmenge noch mit 0,001 mg Strychnin. Die Strychninreaktion mit der Vanadinschwefelsäure wird demnach durch das Chinin so gut wie gar nicht beeinträchtigt, und auch das Morphin und Emetin üben einen nur geringen Einfluss auf diese Reaktion aus. Die an denselben Objekten ausgeführten Reaktionen mit Dichromatschwefelsäure, Ceroxyd und

Schwefelsäure und mit Permanganatschwefelsäure ergaben, wie auch nach den früheren angestellten Versuchen von REESE, MASING etc. zu erwarten war, ein negatives Resultat.

Diese Versuche beweisen zur Genüge, daß die Vanadinschwefelsäurereaktion des Strychnins durch die gleichzeitige Anwesenheit anderer Alkaloide in viel geringerem Maße beeinflusst wird, als dieses für die Reaktionen mit Dichromatschwefelsäure, Ceroyd plus Schwefelsäure und der von WENZEL empfohlenen Permanganatschwefelsäure der Fall ist. (Pharm. Ztschr. f. Rußl. 22. 377—87.)

**M. Jaffe**, *Eine empfindliche Reaktion auf Kynurensäure*. Wenn man Kynurensäure in einem Porzellanschälchen mit Salzsäure und chloresaurem Kalium versetzt und auf dem Wasserbade oder vorsichtig über freiem Feuer zur Trockne abdampft, so erhält man einen rötlichen Rückstand, der beim Anfeuchten mit Ammoniak sich zunächst braungrün, nach kurzer Zeit aber smaragdgrün färbt. Die Intensität der Färbung nimmt beim Stehen an der Luft erheblich zu. Beim Erwärmen geht die grüne oder blaugrüne Farbe in einen schmutziggroßen Ton über. Die bei dieser Reaktion entstehenden Umwandlungsprodukte lassen sich leicht in größeren Quantitäten darstellen, was der Vf. eingehend beschreibt. Es entsteht dabei eine Substanz, welche nach ihrer Zusammensetzung  $C_9H_5ClNO_2$ , als *Tetrachloroxykynurin* aufgefaßt werden muß. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 399—402.)

**R. Palm**, *Über den chemischen Charakter des violetten Farbstoffes im Mutterkorne*. Der Vf. beschreibt das Verhalten desselben zu den gebräuchlichsten Reagenzien und eine sich daraus ergebende Methode zur Nachweisung des Mutterkornes im Mehle. (Ztschr. anal. Chem. 22. 319—23.)

**C. Schulze**, *Nachweis von Asparagin und Glutamin in Pflanzensäften und Pflanzenextrakten*. (Ztschr. anal. Chem. 22. 325—28.)

**C. Faulenbach**, *Zur Bestimmung der Stärke und des Traubenzuckers in Nahrungsmitteln mittels Fehling'scher Lösung*. Das von dem Vf. beschriebene Verfahren ist eine Modifikation der Methode von MEDICUS, welche auf der Wirkung der Diastase beruht. Die Diastaselösung wird folgendermaßen bereitet:  $3\frac{1}{2}$  kg frisches Grünmalz werden in einem Mörser zerstoßen, mit einer Mischung von 2 l Wasser und 4 l Glycerin übergossen und unter bisweiligem Umrühren acht Tage lang stehen gelassen. Dann wird die Flüssigkeit von dem Unlöslichen abgepresst und filtriert. Versuche, um die Wirkungsweise dieser Lösung zu bestimmen, haben ergeben, daß zur Überführung von 1 g Stärke nur fünf Tropfen Diastaselösung nötig sind. Da nun aber erst 15 Tropfen dieser Lösung 1 mg Zucker enthalten, so schlägt Vf. vor, zu den Analysen immer 15 Tropfen zu verwenden und hierfür 1 mg Zucker in Abzug zu bringen. Die bei den Analysen anzuwendende Stärkemenge beträgt zweckmäßig nicht über 2 g. Die Lösung ist sehr haltbar. Sie zeigte noch, nachdem sie ein Jahr im warmen Laboratorium gestanden hatte, ihre ursprüngliche Wirksamkeit. Nachdem die Umwandlung der Stärke in dem zu untersuchenden Nahrungsmittel in die lösliche Form beendet ist, erfolgt die weitere Überführung derselben in Traubenzucker durch Salzsäure, nachdem die durch Diastase unlöslich bleibenden Stoffe (Cellulose etc.) abfiltriert sind. Der Vf. wendet 25 ccm konzentrierte Salzsäure an und erwärmt damit drei Stunden lang auf dem Wasserbade, hierauf wird vorsichtig mit Natronlauge neutralisiert und mit Kupferlösung titriert. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 510—22.)

**Lester Reed**, *Methode zur annähernden Bestimmung des Klebers im Mehle*. Diese Methode ist darauf begründet, daß Salpetersäure mit Eiweißkörpern eine gelbe Nitroverbindung giebt. 0,5 g des zu untersuchenden Mehles werden in eine Probiröhre gebracht, welche von unten bis zu ihrer halben Höhe in vier gleiche Teile geteilt ist, dann wird Wasser bis zum vierten Teilstreiche nachgefüllt und das Ganze heftig geschüttelt. Der Inhalt wird dann in eine andere trockne Röhre gegossen, die erste wieder gut gereinigt und dann  $\frac{1}{2}$  der wässrigen Mischung (bis zum Teilstreiche 1) hineingebracht, worauf man bis zum Teilstreiche 3 Salpetersäure von einer solchen Stärke nachgießt, daß eine halbe Probiröhre voll weiß erscheint, wenn man sie vertikal gegen eine weiße Fläche hält. Man läßt dann die Probiröhre genau 5 Minuten lang stehen, während man von Zeit zu Zeit schüttelt, und filtriert durch ein trocknes Filter in ein trocknes Gefäß. Zur Vergleichung wird eine Probe eines bekannten Mehles in derselben Weise behandelt und beide Lösungen kolorimetrisch verglichen, indem man denselben durch Zusatz von Wasser einen gleichen Farbenton giebt. Der Gehalt an Kleber ist dann umgekehrt proportional der Flüssigkeitshöhe. (Chem. N. 48. 63. 3. Aug.)

**Leo Liebermann**, *Mikroanalytische Bestimmung des Fettgehaltes der Milch*. (Ztschr. anal. Chem. 22. 383—90.)

**Schmidt-Mülheim**, *Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung der Trockensubstanz in der Milch*. Entgegen den Angaben von GERBER und RADENHAUSEN kommt Vf. auf grund zahlreicher Doppelbestimmungen zu dem Resultate, daß die HÄIDLEN'sche Methode zur Bestimmung des Trockenrückstandes der Milch (Eintrocknen auf Sand)

aufserordentlich nahe übereinstimmende Resultate giebt. Dieselben sind gleichzeitig nur um 0,05—0,10 p. c. höher, als die Zahlen, welche man beim Eintrocknen der Milch nahe bei 100° im Wasserstoffstrome erhält, eine Methode, die unzweifelhaft als die genaueste betrachtet werden muß. Vf. konnte keinerlei Vorzug in der von G. und R. vorgeschlagenen Modifikation des HAIDLEN'schen Verfahrens entdecken, nach welcher die Milch vor dem Eintrocknen durch Alkohol oder Essigsäure koaguliert werden soll. (PFLÜGER's Arch. 31. 1; Med. C.-Bl. 21. 572.)

**E. Meissl**, *Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker.* (Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in der Österr.-Ungar. Monarchie 1883. Juniheft.)

**R. Bensemann**, *Beiträge zur quantitativen Analyse der Schokolade.* Zur Ermittlung des Kakaogehaltes einer Schokolade ist häufig die Bestimmung des Gehaltes an Fett und an Theobromin in Vorschlag gebracht worden. Beide Methoden müssen, auch wenn man sie nicht praktisch ausgeführt hat, als unsicher erscheinen; die Methode der Fettbestimmung deshalb, weil einerseits die Möglichkeit der Verwendung eines teilweise entfetteten Kakaos vorliegt, andererseits die Möglichkeit eines Zusatzes von fremdartigem Fette; die Methode der Theobrominbestimmung deshalb, weil die Methoden, welche für die Theobrominbestimmung bekannt sind, keineswegs den Eindruck machen, als ob sie in allen Fällen einen ausreichenden Grad der Genauigkeit zuließen, namentlich da, wo es sich um die Bestimmung des Theobromins in kompliziert zusammengesetzten Schokoladen handelt, in Schokoladen, welche Mehl und schlechten, unreinen Zucker, daneben auch wohl noch andere Zusätze enthalten.

Folgendes Verfahren ist geeignet, sowohl den Gehalt einer Schokolade an Kakao, als den an Mehl, unter gewissen Umständen sogar mit großer Genauigkeit ermitteln zu können.

Man bestimmt den Prozentgehalt der Schokolade an 1. wasserunlöslichen organischen Körpern; 2. Fett; 3. Stärke.

Setzt man den Prozentgehalt der Schokolade:

$$\begin{array}{rcl} \text{an wasserunlöslichen organischen Körpern} & = & U \\ \text{an Fett} & & = F \\ \text{an Stärke} & & = S, \end{array}$$

so kann man aus  $S$  und dem Koeffizienten:

$$\frac{S}{U-F},$$

welchen Vf. Kürze halber den „*Stärkekoeffizienten*“ nennen will, Schlüsse auf den Gehalt der Schokolade an Kakao und an Mehl ziehen; man kann den Gehalt an Kakao und an Mehl genau berechnen, wenn sowohl für den zu den Schokoladen verwendeten Kakao, als für das verwendete Mehl der Stärkegehalt und der Stärkekoeffizient bekannt sind.

Der Stärkekoeffizient des Kakaos sei  $= a_c$ ; der Stärkekoeffizient des Mehles  $= a_m$ . Setzt man die noch unbekannten Anteile von  $U$ , von  $F$  und von  $S$ , welche dem Kakaogehalte der Schokolade entspringen,  $= u_c$ , resp.  $= f_c$  und  $= s_c$ ; und die ebenfalls noch unbekannten Anteile, welche dem Mehlgelhalte der Schokolade entspringen  $= u_m$ , resp.  $f_m$  und  $s_m$ , so hat man:

$$\begin{array}{l} (u_c - f_c) + (u_m - f_m) = U - F \\ s_c + s_m = S \end{array}$$

$$\frac{s_c}{u_c - f_c} = a_c$$

$$\frac{s_m}{u_m - f_m} = a_m,$$

und man findet nach einer einfachen Elimination:

für den Anteil des Prozentgehaltes der Schokolade an Stärke ( $S$ ), welcher dem Kakaogehalte entspringt:

$$s_c = \frac{a_c a_m (U - F) - a_c S}{a_m - a_c} = S - s_m,$$

welcher dem Mehlgelhalte entspringt:

$$s_m = \frac{a_m a_c (U - F) - a_m S}{a_c - a_m} = S - s_c.$$

Sei nun der Prozentgehalt des zu der Schokolade verwendeten Kakaos an Stärke  $= p_c$ , und der Prozentgehalt des verwendeten Mehles an Stärke  $= p_m$ . Sei ferner die auf

100 Gewichtsteile Schokolade verwendete, noch unbekannte Anzahl von Gewichtsteilen an Kakao =  $C$ ; und die auf dieselben 100 Gewichtsteile Schokolade verwendete, ebenfalls noch unbekannte Anzahl von Gewichtsteilen an Mehl =  $M$ , so hat man für die auf 100 Gewichtsteile Schokolade verwendeten Gewichtsteile von Kakao:

$$C = s_c \frac{100}{p_c},$$

für die verwendeten Gewichtsteile an Mehl:

$$M = s_m \frac{100}{p_m}.$$

Sind  $a_c$  und  $p_c$ ,  $a_m$  und  $p_m$  nicht genau bekannt, so muß man unter Annahme eines Durchschnittswertes für dieselben von einer genauen Bestimmung von  $s_c$  und  $C$ , von  $s_m$  und  $M$  Abstand nehmen und sich auf Schätzung beschränken. Als Durchschnittswerte würden etwa angenommen werden können:

$$\begin{array}{ll} a_c = 0,33 & a_m = 0,80 \\ p_c = 10,00 & p_m = 50,00. \end{array}$$

Der Stärkekoeffizient einer reinen, nur aus Zucker und Kakao bestehenden Schokolade wird sich also nicht viel von 0,33 unterscheiden; je mehr Mehl der Schokolade zugesetzt ist, desto mehr wird ihr Stärkekoeffizient sich der Zahl 0,80 nähern.

In einem Falle wird das Verfahren unbrauchbar, nämlich dann, wenn  $a_c = a_m$  wird; wenn es also dem Fabrikanten gelingt, ein Mehl ausfindig zu machen, dessen Stärkekoeffizient gleich ist dem des Kakao. Die Gleichungen für  $s_c$  und  $s_m$  führen dann auf den unbestimmten Wert  $\frac{0}{0}$ . (Rep. anal. Chem. 3. 119—21. Stettin.)

**L. Hugoneng**, Über ein neues Verfahren zur Bestimmung des Harnstoffes. Ohne die ganze Reihe der von BUNSEN angegebenen Operationen auszuführen, ist es möglich, den Harnstoff im Harn zu bestimmen, indem man auf alkalimetrischem Wege das Ammoniumcarbonat bestimmt, welches durch Erhitzen einer wässrigen Harnstofflösung auf 140° in geschlossenen Röhren entsteht. Man filtriert den Harn über Tierkohle, verdünnt mit Wasser und bringt ihn auf die angegebene Temperatur. Beim Titrieren wendet man statt Lackmus besser die im Handel unter dem Namen Orange Nr. 3 bekannte Anilinfarbe an. Bei vier vergleichenden Versuchen erhielt der Vf. folgende Resultate:

| Bestimmung mit<br>Hypobromit | Alkalimetrische<br>Methode | Verfahren nach<br>LIEBIG |
|------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 19,4                         | 20,6                       | 25,0                     |
| 11,3                         | 12,0                       | 16,5                     |
| 32,4                         | 32,7                       | 34,5                     |
| 12,7                         | 13,0                       | 16,7.                    |

Dieses alkalimetrische Verfahren ist auch bei eiweißhaltigem Harn anwendbar, wenn man das Eiweiß vor dem Filtrieren durch Erhitzen koaguliert. Dagegen ist sie ausgeschlossen bei Harn, welcher Zucker oder Magnesia in größeren Mengen enthält. (C. r. 97. 48 bis 49. [2.] Juli.)

**F. Beilstein**, Über Petroleumprüfung. (Ztschr. anal. Chem. 22. 309—16.)

**J. Skalweit**, Die Grenzzahlen in der Milchanalyse. (Rep. anal. Chem. 3. 202—4.)

**P. Carles**, Über die Bestimmung von Alaun im Weine. Um Alaun in Getränken, wie Wein, nachzuweisen, ist es nötig, zuvor den Farbstoff, überhaupt die darin enthaltenen organischen Substanzen zu zerstören. Dies geschieht am besten durch Glühen. Zu einem halben Liter Wein unbekannten Ursprungs wurde 1 g Kalialaun gesetzt, die Flüssigkeit eingedampft und der Rückstand geglüht, bis alle organische Substanz zerstört war; die kohlige Masse wurde gepulvert und mit siedendem Wasser, welches mit Salzsäure angesäuert war, erschöpft. Das Filtrat war farblos. Es wurde auf 100° erhitzt und mit überschüssiger Natronlauge behandelt. Hierdurch wurden die Phosphate gefällt und die Thonerde gelöst. Die von diesem Niederschlage abfiltrierte Flüssigkeit wurde mit Chlorammoniumlösung versetzt, worauf durch kurzes Kochen alle Thonerde abgeschieden wurde. Um die geringe Spur von Kali, welche auf diese Weise mit niedergerissen werden kann, zu entfernen, löste man die Thonerde nochmals in Salzsäure und fällte sie von neuem mit Ammoniak. Es wurde 0,120 und 0,131 statt 0,108 Thonerde erhalten. Dieser Überschuss rührt von der im Weine enthaltenen Thonerde und etwas Phosphorsäure her. Die Methode giebt also etwas zu hohe Resultate. (Journ. Pharm. Chim. [5.] 5. 373—76.)

## 8. Technische Chemie.

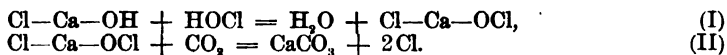
**L. Naudin und A. Bidet**, Über die *Elektrolyse des Natriumchlorides*. Die Vff. zeigen, daß durch Anwendung schwacher elektromotorischer Kräfte eine gegebene Menge Chlor kontinuierlich und in fast unbegrenzter Weise zum Bleichen benutzt werden kann. Ebenso lassen sich dadurch die Mengen des aktiven Chlors in den Bleichmitteln erhöhen. (Bull. Par. 40. 2—14. Paris, Soc. Chim.)

**G. Lunge und P. Naef**, Zur *Kenntnis des Chlorkalkes*. Durch die Arbeiten von G. LUNGE und SCHAEPPi (80. 537) scheint es festgestellt zu sein, daß die zuerst von ODLING vorgeschlagene Formel für den Chlorkalk,  $\text{Cl}-\text{Ca}-\text{OCl}$ , weitaus die wahrscheinlichste sei. Im käuflichen festen Chlorkalke ist jene Verbindung als ein Hydrat enthalten und stets mit einem gewissen Überschuße von Atzkalk gemengt, von dem LUNGE und SCHAEPPi nachgewiesen haben, daß er für die Konstitution des Chlorkalkes nicht wesentlich sei und nicht in dessen Formel hineinbezogen werden dürfe, da es beim Arbeiten in kleinem Maßstabe gelingt, den freien Kalk bis auf  $\frac{1}{4}$  des Ganzen zu vermindern. Dieser letzte Rest entgeht der Chlorierung infolge mechanischer Umhüllung durch die eigentliche bleichende Verbindung, und es ist nicht möglich, durch längere Einwirkung von Chlor auch seine Umwandlung in Chlorkalk zu erzwingen, weil alsdann die bleichende Verbindung in Chlorcalcium und Calciumchlorat übergeht (SCHAEPPi in WAGNER's Jahresbericht, 1881, 281).

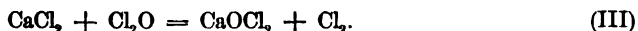
Das Wesentliche der Chlorkalkformel  $\text{Cl}-\text{Ca}-\text{OCl}$  ist, abgesehen von der eben behrürten Frage des freien Kalkes, augenscheinlich die Auffassung des Chlorkalkes als eines eigentlichen Doppelsalzes, in welchem das zweiwertige Calcium mit den Resten der Salzsäure und unterchlorigen Säure verbunden ist, worin aber kein freies Chlorcalcium und unterchlorigsaures Calcium, sei es in mechanischem Gemische oder in so loser Verbindung, daß sie alle Reaktionen jener beiden Salze neben einander giebt, angenommen werden kann. Auch jede andere Chlorkalkformel wird hierdurch ausgeschlossen, welche die Anwesenheit von Chlorcalcium als wesentlich hinstellt.

K. KRAUT bestreitet nun in LIEB. Ann. 214. 354 die von LUNGE und SCHAEPPi aufgestellten Schlüsse. Über die Gegenwart des überschüssigen Kalkes und des Wassers führt KRAUT weder Versuche noch Beweisgründe an, so daß trotz seines Widerspruches hierauf nicht noch einmal eingegangen werden kann. Den Hauptgrund von LUNGE und SCHAEPPi für eine Formel, welche freies Chlorcalcium ausschließt, daß man leicht fast sämtliches Chlor des Chlorkalkes durch Kohlensäure austreiben könne, sucht KRAUT als ungültig hinstellen, indem man das Chlor des Chlorcalciums durch ein Gemenge von Kohlensäure und unterchloriger Säure, wie es bei der Reaktion von Kohlensäure auf Chlorkalk entstehen müsse, austreiben könne:  $\text{CaCl}_2 + \text{Cl}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + 4\text{Cl}$ . Ferner sucht er zu beweisen, daß die Annahme eines Doppelsalzes, bei welchem das Calcium die Rolle der Bindung zweier Säurereste übernimmt, in diesem Falle unstatthaft sei, weil man mit dem einwertigen Lithium einen dem Chlorkalke völlig analogen Körper erhalten könne.

Die Vff. zeigen dagegen, daß man KRAUT's Versuchen über die Austreibung des Chlores aus Chlorcalcium von vorn herein die Beweiskraft absprechen müsse, da er ausschließlich mit basischem Chlorcalcium gearbeitet hat, über welches er erst freie unterchlorige Säure, dann ein Gemenge von dieser mit Kohlensäure, dann Kohlensäure allein leitete, wodurch ein großer Teil des Chlores entfernt wurde. Dies läßt sich aber auch in folgender Weise erklären:



Danach wird zuerst Chlorkalk gebildet und darauf durch Kohlensäure zersetzt. Eine längere Versuchreihe der Vff. zeigte ferner, daß die Kohlensäure stets nur diejenige Menge von Chlor austreibt, welche nach ihrer Theorie zu erwarten wäre, und daß das basische Chlorcalcium bei der Behandlung mit unterchloriger Säure allein weit mehr bleichendes Chlor aufnimmt, als es obige Gleichung (I) zuläßt. Auch reines Chlorcalcium nimmt beim Überleiten von unterchloriger Säure eine große Menge davon auf und wird in einen Chlorkalk verwandelt, welcher selbstverständlich kein überschüssiges Kalkhydrat wie der gewöhnliche, sondern viel überschüssiges Chlorcalcium enthält. Es ist hiermit nachgewiesen, daß Chlorcalcium bei gewöhnlicher Temperatur von unterchloriger Säure in ganz erheblichem Maße (über  $\frac{1}{4}$  des Ganzen) zersetzt wird nach der Gleichung:



Diese Zersetzung macht nicht nur KRAUT's Annahme einer gemeinschaftlichen Reaktion

von  $\text{Cl}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  ganz überflüssig, sondern zeigt auch, daß die letztere nur eine Vermengung zweier nach einander sich abspielenden Vorgänge ist.

Die Analyse der Gase zeigte deutlich, wie das  $\text{Cl}_2\text{O}$  des eintretenden Gases beim Austritte größtenteils in freies Chlor verwandelt war, und bestätigte die gefundene Reaktion. In dem von Kohlensäure aus dem fertigen Produkte ausgetriebenen Gase war sehr wenig und bei Behandlung von gewöhnlichem Chlorkalk mit Kohlensäure sogar nur eine Spur von unterchloriger Säure neben freiem Chlore nachzuweisen. Dies widerlegt die Annahme, wonach im Chlorkalke ein Gemenge von unterchlorigsaurem Kalke mit Chlorcalcium wäre, aus dem durch  $\text{CO}_2$  zuerst  $\text{Cl}_2\text{O}$  frei wird, welche dann das  $\text{CaCl}_2$  im Sinne der Reaktion Gleichung III zersetzt. In diesem Falle wäre es nämlich nicht denkbar, daß der Kohlensäurestrom nicht größere Mengen von  $\text{Cl}_2\text{O}$  auf mechanischem Wege wegführen sollte, ehe diese auf das nur mechanisch beigemengte Chlorcalcium wirken konnte. Daß im Gegenteile nur ganz unbedeutende Mengen von  $\text{Cl}_2\text{O}$  weggeführt werden, welche man durch die Gegenwart von Feuchtigkeit und die dadurch verursachte Spaltung einer geringen Menge von  $\text{CaOCl}_2$  in  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{CaO}_2\text{Cl}_2$  erklären kann, widerlegt den Einwurf von KRAUT gegen ODLING's Formel und macht letztere nach wie vor zu der weitaus wahrscheinlichsten für den Chlorkalk.

Nach KRAUT soll man ferner höchstens die Hälfte des Lithions in Chlorlithion,  $\text{LiCl} + \text{LiOCl}$ , umwandeln können, entsprechend dem Umstande, dass man beim Kalke nur  $\frac{2}{3}$  in Chlorkalk umwandeln könne. Nicht nur hat aber KRAUT die früher von LUNGE und SCHAEPPi angestellten Versuche übersehen, nach denen man leicht  $\frac{7}{8}$  des Kalkes chlorieren kann, sondern auch beim Lithion treffen die wenigen von KRAUT angeführten Versuche nicht zu. Die Verfasser haben gefunden, daß man 88 p. c. des  $\text{LiOH}$  in Chlorlithion umsetzen kann, worauf freilich ein Theil unter Sauerstoffverlust in  $\text{LiCl}$  übergeht. Dieser Sauerstoffverlust ist bei der von KRAUT stets angewendeten Berechnung der Aufnahme von Chlor durch Gewichtszunahme völlig übersehen und macht deshalb alle auf die letztere gegründeten Schlüsse hinfällig. Das Chlorlithion ist aber überhaupt nichts weniger als ein Analogon des Chlorkalkes; während man diesen durch Kohlensäure in wenigen Stunden mit größter Leichtigkeit zersetzen kann, hat die Kohlensäure auf Chlorlithion selbst bei Tage langem Durchleiten so gut wie gar keine Einwirkung und macht selbst bei lang andauernder Temperaturerhöhung nur sehr wenig Chlor frei, wobei es im übrigen theils unter Bildung von chloresurem Salze, theils unter Freiwerden von Sauerstoff zerfällt. Auch ist ein ganz bedeutender Bruchtheil des durch Kohlensäure ausgetriebenen Gases nicht freies Chlor, sondern unterchlorige Säure. Gerade das Verhalten des aus dem einwertigen Lithium entstehenden Bleichsalzes, welches von dem des Chlorkalkes so entschieden abweicht, ist mithin alles eher als eine Bestätigung der von KRAUT gegen obige Formel gemachten Einwürfe. Überhaupt stehen die zahlreichen Versuche der Verfasser in allen wesentlichen Stücken im Widerspruche mit KRAUT's Angaben.

Unmittelbar gestützt wird obige Chlorkalkformel durch Versuche mit Strontian, aus welchem die Vff. einen dem Chlorkalke in seinem Verhalten gegen Kohlensäure völlig entsprechenden Chlorstrontian darstellen konnten. Chlorbaryt konnte nur in unvollkommener Weise erhalten werden; doch verhielt sich auch dieser den aus Kalk und Strontian erhaltenen Produkten entsprechend.

Die aus den zweiwertigen Metallen Calcium, Strontium und vermutlich auch Barium sich ableitenden Bleichsalze besitzen somit wahrscheinlich die Natur von Doppelsalzen der Formel  $\text{Cl}-\text{R}-\text{OCl}$ , deren sämtliches Chlor durch Kohlensäure direkt ersetzt werden kann. Die zuerst von OLDING aufgestellte, übrigens nicht näher begründete Formel des Chlorkalkes:  $\text{Cl}-\text{Ca}-\text{OCl}$ , welche durch die ausführliche Arbeit von LUNGE und SCHAEPPi als die unsere Kenntnisse am richtigsten ausdrückende nachgewiesen worden ist, muß noch immer beibehalten werden, nachdem die Einwürfe von KRAUT dagegen in allen Stücken widerlegt worden sind. (Ber. Chem. Ges. 16. 840—844.)

**F. Hurter**, *Die Zukunft der Chlorindustrie*. Die einzige Hoffnung, daß der Ammoniak-sodaprozess den Leblancsodaprozess nicht ganz verdrängen kann, gründet sich darauf, daß die Welt ebensoviel Chlor, als Soda gebraucht. WELDON, SOLVAY und MOND thun ihr Bestes, um die Chlorindustrie mit dem Ammoniak-sodaprozesse zu vereinigen, oder doch durch ein dem Chlorkalke und Chlorate äquivalentes Mittel die Chlorprodukte zu entwerthen. HURTER sucht nun in einem eingehenden Vortrage (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, 103) darzuthun, inwiefern die Ammoniak-soda-industrie der Chlorfabrikation gefährlich werden kann, und in welchem Sinne gegen letztere vorgegangen wird; er erläutert an der Hand der Thermochemie, in welcher Richtung die jetzt bestehende Chlorindustrie noch gefördert werden kann. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883. 103; Pol. Journ. 249. 126.)

**Karl Zulkowsky**, *Untersuchungen der Blutlaugensalzschnmelze*. (Pol. J. 249. 168—78.)

**A. Chance**, *Über Schaffner und Helbig's Prozess der Schwefelregeneration*. Der Vff. hat in den letzten neun Monaten mit SCHAFFNER und HELBIG's Prozess gearbeitet und

teilt in einem in dem Journ. Soc. Chem. Ind. 1883. S. 202 abgedruckten Vortrage in Liverpool den englischen Sodafabrikanten seine Resultate mit, welche mit etwa 1000 Tonnen verarbeitetem Rückstande gemacht wurden. (Pol. Journ. 249. 33—35.)

**Dumas**, *Historische Bedeutung der Entdeckung des Sodafabrikationsprozesses*. C. r. 97. 209—14. [23.\*] Juli.)

**F. Abel und W. H. Deering**, *Über den Zustand des Kohlenstoffs im Stahl*. (Journ. Chem. Soc. 43. 303—16. Juni; C.-Bl. 1883. 392.)

**C. L. Bloxam**, *Nachweis von Harnstoff in wässeriger Lösung*. Man überzeuge sich mittels einer Salpetersäureprobe, ob der Harnstoff als Nitrat vorhanden ist; ist dies der Fall, so setze man einige Tropfen einer Lösung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  hinzu; wird keine Salpetersäure gefunden, so säure man die Lösung mit  $\text{HCl}$  an. In beiden Fällen dampfe man auf einem Porzellantiegeldeckel ein und erhitze den Rückstand solange, als sich noch dicke weiße Dämpfe entwickeln, löse den Rückstand in ein oder zwei Tropfen Ammoniak, setze einen Tropfen  $\text{BaCl}_2$  hinzu und rühre mit einem Glasstäbe um. War Harnstoff zugegen, so bilden sich an den geriebenen Stellen Krystalle von cyanursaurem Barium. Eine sehr charakteristische Probe für Cyanursäure besteht darin, dieselbe in ein oder zwei Tropfen Ammoniak zu lösen und einen Tropfen Kupfervitriollösung hinzuzusetzen. Nach einigen Minuten scheiden sich violette Krystalle ab. Führt man die Probe auf einem Porzellantiegeldeckel aus, so sammeln sich diese Krystalle, wenn man den Deckel schief stellt, am Rande, und dadurch können schon sehr geringe Mengen wahrgenommen werden. Der Niederschlag scheint das von WÖHLER beschriebene cyanursäure Ammoniumkupferoxyd zu sein. Er erscheint unter dem Mikroskop als kleine rhomboidale Tafeln von schöner violetter Farbe. (Chem. N. 47. 285. 22. Juni.)

**C. Puscher**, *Herstellung eines goldfarbenen oder grünen Lüsterüberzuges auf Messing*. Die französischen, aus hellem, billigem Messing hergestellten Gufs- und Blechwaren haben eine schöne, durch einen Kupferüberzug erzeugte Goldfarbe, welche nicht durch den am Lichte bleichenden Goldlack ersetzt werden kann. Zur Herstellung dieses Kupferüberzuges löst man 50 g Atznatron und 40 g Milchzucker in 1 l Wasser, erhitzt  $\frac{1}{4}$  Stunde lang zum Sieden, entfernt das Gefäß mit der dunkelgelben Lösung vom Feuer und setzt unter Umrühren 40 g einer kalten, gesättigten Lösung von Kupfervitriol hinzu. Hat sich die Flüssigkeit auf 75° abgekühlt und das ausgeschiedene Kupferoxydul abgesetzt, so stellt man die in einem Holzsiebe befindlichen polierten Messinggegenstände hinein. Ist nach etwa zwei Minuten die Goldfarbe genügend dunkel, so werden die Gegenstände mit dem Siebe herausgenommen, gewaschen und in Sägespänen getrocknet. Läßt man die Messingwaren länger in der Kupferlösung, so entsteht eine anfangs gelbe, dann blaugrüne Lüsterfarbe; schliesslich treten die bekannten Irisfarben ein. Zur Erzielung gleichmäßiger Farben ist die Temperatur auf 60—75° zu halten. Das Kupferbad kann wiederholt benutzt und in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt werden. Nach dem Ausnützen kann man das Bad durch Zusatz von 10 g Atznatron, der verdampften Menge Wasser, Erhitzen zum Sieden und Hinzufügen von 25 g Kupfervitriollösung wieder auffrischen. Wird statt Milchzucker Glycerin, Natronweinstein oder dergl. verwendet, so erhält man weniger gleichartige Farben, weil diese die Kupferlösung zu rasch reduzieren. Auch das früher vom Vf. angegebene Verfahren zur Herstellung von Lüsterfarben mittels Schwefelmetallüberzügen giebt nicht so schöne Farben. (Kunst und Gewerbe 1883. 59.)

**C. T. Kingzett**, *Asphaltanalysen*. Steinkohlenbenzin eignet sich zum Extrahieren des Bitumens aus Asphalt, der Vf. empfiehlt jedoch Terpentinöl als das beste Lösungsmittel. Der Gang der Analyse war folgender: Die durch Terpentinöl erhaltenen Auszüge wurden nach der Destillation des Lösungsmittels bei 100° getrocknet und gewogen. Der in Terpentinöl unlösliche Rückstand wurde mit Äther gewaschen, getrocknet, mit Salzsäure behandelt und in der salzsauren Lösung Kalk und Magnesia quantitativ ermittelt. Der in Salzsäure unlösliche Rest wurde als „Grit“ bezeichnet.

Nach dieser Methode wurden erhalten:

|                              | Limmer<br>Asphaltstein | Limmer<br>Mastik | Limmer<br>Asphaltpflaster |
|------------------------------|------------------------|------------------|---------------------------|
| Bitumen . . . . .            | 13,05 p. c.            | 17,20 p. c.      | 20,72 p. c.               |
| Kohlensaurer Kalk . . . . .  | 84,45 „                | 78,24 „          | 63,29 „                   |
| Grit . . . . .               | 1,77 „                 | 4,55 „           | 15,50 „                   |
| Unbest., resp. Verl. . . . . | 0,73 „                 | 0,01 „           | 0,49 „                    |
|                              | 100,00 p. c.           | 100,00 p. c.     | 100,00 p. c.              |

Der Limmer Mastik wird durch Vermischen des Asphaltsteines mit einer gewissen Menge natürlichen Bitumens (Trinidad-Pech in Schieferöl gelöst) hergestellt. Der „Grit“, welcher dem Limmer Asphalt zu Pflasterzwecken zugesetzt wird, besteht aus Kies und

kieselreichem Sande. Der Zusatz von Dolomit ist nicht empfehlenswert, weil das Pflaster dadurch eine sprödere Beschaffenheit erhält. Derartige Zusätze sind leicht aus dem Magnesiegehalte zu berechnen. (Analyse 1883. 4—9; Rep. anal. Chem. 3. 123.)

**Degener**, *Studien zur Kenntnis der Melassenzuckerung mittels Kalk und Alkohol*. (Ztschr. d. Ver. f. d. Rüb.-Zucker-Ind. 1883. 351—460.)

**Laurent Naudin**, *Verfahren zur Befreiung des Alkohols von üblem Geschmacke und Geruche*. (Bull. Par. 39. 626—36; siehe S. 432 Patente.)

**A. Audoynaud**, *Verfahren zur Bestimmung der Werte einiger Weine aus dem südlichen Frankreich*. (C. r. 97. 122—23. [9.\*] Juli.)

**E. Nölting** und **E. v. Salis-Mayenfeld**, *Darstellung gelber, oranger und brauner Farbstoffe*. (D. P.). Die Farbstoffe bestehen aus den Sulfosäuren nitrierter sekundärer und tertiärer aromatischer Amine oder tertiärer Amine, die zwei aromatische und ein fettes Radikal enthalten. Halogennitrokörper, deren Nitrogruppen zueinander in der Metastellung, zum Halogen in der Ortho- oder Parastellung stehen, wirken leicht so auf Amine ein, daß unter Salzsäureabspaltung ein sekundäres oder tertiäres Nitramin gebildet wird, z. B. Dinitrodiphenylamin aus Dinitrochlorbenzol und Anilin. Diese Nitramine sind schwerlösliche Farbstoffe, werden aber durch Sulfonierung löslich und färben dann Wolle oder Seide ohne Beize gelb bis braun. Die Sulfosäuren entstehen aber auch, wenn die Halogennitroverbindungen auf die Sulfo- oder Carboxyl-derivate der Amine einwirken. Die Vff. lassen folgende Körper: Chlordinitrobenzol, Chlortrinitrobenzol, Orthochlordinitrotoluol, Parachlordinitrotoluol, Chlordinitronaphthalin, Chlortrinitronaphthalin, Chlortranitronaphthalin einwirken auf: Anilin, Ortho- und Paratoluidin, die Xylidine, Methyl-anilin und Homologe, Diphenylamin, Phenyltolyl- und Ditolylamine, die Dinaphthylamine. Amidoazobenzol, dessen Homologe und Substitutionsprodukte, Amidoazonaphthalin, Benzidin, Diamidotriphenylmethan, Leukanilin; ferner auf: Sulfanilsäure, Metaamidobenzolsulfosäure, Toluidin- etc. Sulfosäure,  $\beta$ -Naphthylaminsulfosäuren und die Sulfosäuren der übrigen genannten Amine und Azokörper. Von besonderem Interesse sind die orange Farbstoffe, die durch Einwirkung von Pikrylchlorid oder Chlordinitrobenzol auf echt Gelb (Amidoazobenzolsulfosäure) oder Diphenylaminorange (Phenylamidoazobenzolsäure) entstehen. (Chem. Ind. 6. 139.)

**R. Meldola**, *Über einige neue, zur Rosanilingruppe gehörige Farbstoffe*. Wenn man eine Rosanilinbase mit einem Überschusse von  $\beta$ -Naphthylamin 10—15 Minuten lang auf eine etwas über dem Schmelzpunkte des letzteren liegende Temperatur erhitzt, indem man gleichzeitig etwas Benzoesäure oder Essigsäure zusetzt, so entwickelt sich Ammoniak, und es entsteht ein blaues Schmelzprodukt, aus welchem ein Farbstoff isoliert werden kann, der wahrscheinlich als ein Trinaphthylamin anzusehen ist und eine Nuance zeigt, welche rötlicher als das Triphenylblau ist.

Eine Mischung von 1 Mol. Paratoluidin und 2 Mol. Diphenylamin mit der berechneten Menge Arsensäure lieferte einen purpurnen Farbstoff mit allen Eigenschaften des Diphenylosanilins. (Chem. Ind. 6. 139.)

**Scheurer-Kestner**, *Über Vergasung der Steinkohle unter Kondensation des Ammoniaks*. Der Vf. erörtert die Frage, ob es vorteilhaft sei, die Steinkohle direkt zu verbrennen und dabei den Stickstoff zu verlieren, oder den Stickstoff durch trockne Destillation als Ammoniak zu gewinnen und die Steinkohle dann in Form von Leuchtgas und von Koks zu verbrennen. Auf die Einzelheiten ist zu verweisen. (C. r. 97. 179—82. [16.\*] Juli.)

**Scheurer-Kestner**, *Über die Verbrennungswärme der Steinkohle*. (C. r. 97. 268—71. [23.\*] Juli.)

**F. H. Storer** und **D. S. Lewis**, *Über die in den Koks eingeschlossenen Gase*. (Amer. Chem. Journ. 4. 409—26.)

### Kleine Mitteilungen.

**Über den Gerbstoffgehalt von Extrakten**, von F. SIMAND. Der Vf. macht darauf aufmerksam, daß die bei käuflichen Gerbmittlextrakten angegebenen BAUMÉ-Grade keineswegs Gerbstoffprozenten entsprechen. Käufliches Kastanienholzextrakt von 1,256 spez. Gewicht oder 30° B. enthielt z. B. 22 p. c. Gerbstoff, Fichtenrindenextrakt von gleicher Dichte aber nur 12 p. c. Es ist zu bemerken, daß ein Extrakt, welches viele Grade zeigt, dabei aber wenig Gerbstoff enthält, bedenklicher ist, als eines, das bei der gleichen Dichte, aus demselben Materiale bereitet,



mehr gerbende Stoffe enthält, da ersteres eine größere Menge die Gerbung störende Unreinigkeiten gelöst hat: je reiner und klarer löslich ein Extrakt ist, desto näher liegen im allgemeinen die Zahlen, welche Gerbstoffprozent und BAUMÉ-Grade anzeigen. (Gerber 1883. 126.)

**Direkte Bestimmung von schwefliger Säure und Untersalpetersäure in einem Gasgemenge**, von QUILLART. Der Vf. teilt ein Verfahren hierzu mit, das darauf beruht, daß Bleihyperoxyd schweflige Säure, ebenso wie Untersalpetersäure absorbiert, wobei diese Säuren sich höher oxydieren. Bei schwefliger Säure bildet sich  $\text{PO}_2 + \text{SO}_2 = \text{PbSO}_4$ : neutrales Bleisulfat und bei Untersalpetersäure  $\text{PbO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4 = \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ : neutrales Bleinitrat. Stickoxyd und salpetrige Säure verbinden sich gleichfalls unter gleichen Bedingungen, ohne irgend einen Verlust mit  $\text{PbO}_2$ , geben jedoch etwas verschiedene Verbindungen. Zur Ausführung des Verfahrens nimmt man drei Glasröhren, von denen jede 12 cm lang und ebenso weit wie ein Reagenzylinder ist. Man verbindet die Röhren unter einander durch kleinere Röhren und Kautschukstopfen. Die Röhren werden mit glühendem Asbest und einem bekannten Gewichte von Bleihyperoxyd gefüllt. Der Asbest dient hierbei nur zur Oberflächenvergrößerung. Man wiegt die so gefüllten trocknen Röhren und läßt dann mit Hilfe eines Aspirators, der zugleich dazu dient, das Volum des Gases zu messen, das trockne Gemenge von schwefliger Säure und Untersalpetersäure langsam durchstreichen. Die Gase werden vollständig absorbiert, und genügt es sodann, die drei Röhren ein zweites Mal zu wiegen, um durch die Gewichtsvermehrung das Gesamtgewicht der beiden absorbierten Gase, die zu der Analyse verwandt wurden, zu erhalten. Zur Ermittlung der einzelnen Gasgemengen empfiehlt Verf., den Inhalt der drei Röhren mit Wasser und ein wenig reinem Bariumcarbonat zu kochen. Letzteres zerlegt alles neutrale und basische Bleinitrat und bildet Bariumnitrat, das man durch Waschen und Filtrieren ganz entfernt. Im Filtrate bestimmt man sodann den Baryt als Sulfat oder Carbonat auf gewöhnliche Weise und leitet aus dem Gewichte des Baryts jenes der  $\text{N}_2\text{O}_4$  ab; dieses letztere Gewicht, von der Vermehrung des Gewichtes der Röhren abgezogen, giebt das Gewicht der  $\text{SO}_2$ . Dies leicht und rasch genaue Resultate liefernde Verfahren dürfte sich besonders zur Analyse der bei der Schwefelsäuregewinnung aus den Bleikammern austretenden Gasgemenge empfehlen, doch müssen diese, um sie von etwa mitgerissener Schwefelsäure zu befreien, erst einen mit Koksstücken gefüllten Cylinder passieren, den man vor den drei Röhren des Apparates einschaltet. (Rep. de Pharm. 11. 7; Arch. Pharm. [3.] 21. 464.)

**Patente:** E. TSCHUSCHNER, Tiefurt bei Weimar. *Herstellung eines Sikkativs für Lacke, sowie schnell trocknender Lacke.* Hauptbestandteile Collodium und Borsäure. Z. B. 100 Ätheralkohol, 3 Schießbaumwolle, 0,2 Borsäure, 5 Harze. (D. P. 14625 v. 11. Jan. 1881.)

**Inhalt:** Abel, F., u. W. H. Deering. Zustand des Kohlenstoffes im Stahl 637. — Audouy, A., Bestimmung der Werte einiger Weine aus dem südlichen Frankreich 638. — Barnes, J., und W. T. Liddle, Mafsanalyt. Bestimmung von Sulfoacyaniden 629. — Beckurts, H., Phenolphthalein als Indikator 625; Phenacetolin als Indikator 625. — Beilstein, F., Petroleumprüfung 634. — Benesmann, R., Quantitative Analyse der Schokolade 633. — Bloxam, C. L., Erkennung geringer Mengen von Silbercyanid 629; Nachweis von Harnstoff in wässriger Lösung 637. — Bosshardt, E., Ammoniakbestimmung in Pflanzenextrakten 627. — Caldwell, G. C., Volumetrische Bestimmung der Phosphorsäure 628. — Carles, P., Bestimmung des Alauns im Weine 634. — Carnot, Ad., Neue Reaktionen der Goldsalze 629; Goldoxydul und Bestimmung des Goldes 629. — Chance, A., Schwefelregeneration 636. — Comings, G. R., Mafsanalytische Bestimmung des Silbers 630. — Degener, Melasseentzuckerung 638. — Demarçay, E., Reaktionen des Tellurs 628. — Drechsel, E., Anwendung der Phosphorsäure bei der Reaktion auf Gallensäuren 631. — Dumas, Sodafabrikationsprozeß 637. — Faulenbach, C., Bestimmung der Stärke und des Traubenzuckers in Nahrungsmitteln 632. — Gawalowski, A., Neuer Indikator 626. — Griffin, Erkennung von Arsen neben Antimon 628. — Hehner, O., Bestimmung der Härte des Wassers ohne Seifenlösung 626. — Hugouenq, L., Bestimmung des Harnstoffes 634. — Hurter, F., Chlorindustrie 636. — Jaffe, M., Empfindliche Reaktion auf Kynurensäure 632. — Kingzett, C. T., Asphaltanalysen 637. — Kjeldahl, J., Bestimmung des Stickstoffes in organischen Körpern 626. — Lehmann, V., Nachw. des Quecksilbers 630. — Lenz, W., Reinigung von Schwefelwasserstoff 626; Gehaltsbestimmung von käuflichem Jodkalium 629. — Liebermann, L., Mafsanalytische Bestimmung des Fettgehaltes der Milch 632. — Lunge, G., und P. Naef, Chlorkalk 635. — Mac Cay, L. W., Volumetrische Bestimmung des Arsens 628. — Mandelin, K. F., Vanadinachwefelsäure, ein neues Reagens für Alkaloide 631. — Massalski, W., Stickstoffbestimmung in ammoniakhaltigen Düngemitteln 627. — Meißel, E., Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker 638. — Meldola, B., Zur Rosaniligruppe gehörende Farbstoffe 638. — Millot, Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure 628. — Naudin, L., Befreiung des Alkohols von äblem Geruche und Geschmacke 638. — Naudin, L., und A. Bidet, Elektrolyse des Natriumchlorides 635. — Nötting, E., und E. v. Salis-Mayenfeld, Darst. verschiedener Farbstoffe 638. — Orłowski, A., Anwendung von unterschwefligsaurem Ammon in der Analyse 625. — Palm, R., Violetter Farbstoff im Mutterkorne 632. — Peckirka, F., Bestimmung des Jodes im Harn 626. — Pomoroy, Ch. T., Best. von Chlor, Schwefelsäure u. Chrom 629. — Fuscher, C., Goldfarbener und grüner Lössüberzug auf Messing 637. — Quillart, Bestimmung von schwefliger Säure und Untersalpetersäure in einem Gasgemenge 639. — Reed, L., Bestimmung des Klebers im Mehle 632. — Ruffe, J., Bestimmung von Stickstoff 627. — Salkowski, E., Nachw. der Arsensäure 628. — Scheurer-Kestner, Vergasung der Steinkohle 638; Verbrennungswärme der Steinkohle 638. — Schmidt-Mülheim, Bestimmung der Trockensubstanz in der Milch 632. — Schulze, E., Nachw. von Asparagin und Glutamin in Pflanzensäften 632. — Simand, F., Gerbstoffgehalt v. Extrakten 638. — Skal-

weit, J., Milchanalyse 634. — Smith, J. L., Analyse des Samarskits 629. — Stead, J. E., Nachweis kleiner Mengen Kohlenstoff in Eisen und Stahl 629. — Storer, F. H., und D. S. Lewis, Die im Koks eingeschlossenen Gase 638. — Tamm, A., Phosphorbestimmung 628. — Tschuschner, E., Herstellung eines Sikkativs für Lacke, sowie schnell trocknender Lacke 639. — Wolff, C. H., Nachw. des Quecksilbers auf elektrolytischem Wege 630. — Zulkowsky, K., Blutlaugensalzschnmelze 636.

## ANZEIGEN.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg  
und Leipzig.

Soeben wurde vollständig:

### General-Register

zum

### Chemischen Centralblatt

III. Folge. I.—XII. Jahrgang.

(1870—1881.)

Bearbeitet von

Prof. Dr. **Rud. Arendt**,

Redakteur des Chemischen Centralblattes.

Lex. 8. Preis **30 Mark**.

Dieses General-Register, eines der größten Registerwerke, welches auf dem Gebiete der Chemie in neuester Zeit publiziert wurde, umfaßt im ganzen über **80,000 Artikel** und besteht aus einem vollständigen Autoren- und Sach-Register über alle im Chemischen Centralblatt während der Jahre 1870—1881 abgedruckten Berichte und Notizen.

Soeben ist im Verlage von **Orell-Füssli & Co.** in **Zürich** erschienen:

Die 4. verbesserte und beträchtlich vermehrte Auflage von:

### Osc. Dietsch's Nahrungs- Mittel und Getränke,

deren Verunreinigung u. Verfälschungen.

Praktischer Wegweiser zu deren Erkennung.

Nebst einem Anhang:

Untersuchung hausräthlicher Gegenstände in Bezug auf gesundheitsschädliche Stoffe oder Verfälschungen.

Preis **6 Mark**.

Diese 4. Auflage ist eine so gründliche Umarbeitung des Buches, daß dieselbe gewissermaßen als ein ganz neues Werk aufgefaßt werden kann, welches auch den Besitzern der früheren Auflagen unentbehrlich sein wird.

Auf die Umarbeitung hat der Verfasser mehrere Monate verwenden müssen, so daß das Buch seit längerer Zeit gänzlich fehlte.

Verlag von **Friedrich Vieweg** und **Sohn**  
in Braunschweig.

(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Soeben erschien:

### Neues Handwörterbuch der Chemie.

Unter Mitwirkung von **BAUMANN, BUNSEN, FITTIG, FRESSENIUS, HELL, HOFMANN, KEKULÉ, KOLBE, KOPP, WICHELHAUS** u. a. Gelehrten bearb. u. redigiert von Prof. Dr. **Hermann v. Fehling**. Mit in d. Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh. **44. Lieferung**. (Bd. IV. Lfg. 5.) Preis 2 M. 40 Pf.

### Farbenfabriken.

Senden Preisverzeichnisse an

**A. Björkman,**  
Norrköping, Schweden.

Ein Chemiker gesucht, der tüchtig in der Herstellung von Sprit-Präparaten und Alkaloiden. Offerten sub H 05231 an **Haasenstein & Vogler** in Hamburg.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt**.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6-8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postämtern zu beziehen.



## REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

## Wochenbericht.

### 5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

**G. Chicandard**, Über die *Brotgärung*. Die Notiz des Vf. (S. 439) hat verschiedene Bemerkungen von MARCANO (S. 548), MOUSSETTE (S. 549) und BOUTROUX (S. 614) veranlaßt. Da die ausführliche Abhandlung des Vf. über diesen Gegenstand bald erscheinen wird, so beschränkt er sich darauf, folgendes zu erwidern:

1. Die Abweichung zwischen des Vf. Versuchen und denen von MARCANO rührt von einer Verschiedenheit der der Gärung unterworfenen Substanzen her. In Paris macht man zu dem Weizenmehle keinen anderen Zusatz als nur Bierhefe, in Venezuela ist es gebräuchlich, einen Maisdekokt zuzufügen. Hierdurch erklärt sich die Gegenwart von löslicher Stärke und von verschiedenen Dextrinen.

2. MOUSSETTE giebt an, daß er aus den aus einem Backofen abziehenden konzentrierten Dämpfen Alkohol extrahiert habe, die verhältnismäßig geringe Menge desselben aber braucht nicht unmittelbar das Resultat einer Alkoholgärung zu sein, denn Kleber, befreit von Stärke, giebt ebenfalls Alkohol.

3. Die Versuche von BOUTROUX zeigen, daß der Sauerteig, welchen er untersuchte, außer der Bakterie, welche Vf. beobachtete, noch vier verschiedene Organismen enthielt, von denen zwei zu dem Geschlechte der *Saccharomyces* gehörten, aber nichts beweist ihre Aktivität.

Vf. hat übrigens einen Versuch gemacht, welcher die Abwesenheit einer sekundären alkoholischen Gärung in dem Teige zu beweisen scheint. Er mischte Mehl, Hefe und Dextrose mit Wasser und machte daraus einen homogenen Teig. Man bestimmte von 10 g dieses Teiges die Dextrose und fand 0,55. Zwei andere gleiche Portionen desselben Teiges wurden zwischen 20—25° der Gärung überlassen; nach drei Tagen bestimmte man die Dextrose der ersten Portion, nach sieben Tagen diejenige der zweiten: man fand in beiden Fällen 0,55 Dextrose. Die mikroskopische Untersuchung gab hiermit ganz im Einklange stehende Resultate, indem sich zeigte, daß die Hefezellen allmählich zerstört werden.

Die Brotgärung besteht demnach nicht aus mehreren nebeneinander verlaufenden Gärungen, und zwar weder mit Zusatz von Sauerteig, noch mit Hefe. (C. r. 97. 616—17. [3.\*] September.)

**L. Naudin**, Untersuchungen über die *Römische Kamille* (*Anthemis nobilis*). Im Laufe einer industriellen Untersuchung über die Extraktion des ätherischen Öles dieser Pflanze hat der Vf. unter Anwendung verschiedener Lösungsmittel einen Rückstand erhalten, den er jetzt genauer untersucht hat. Dieser feste Rückstand liefert durch zahlreiche fraktionierte Krystallisationen aus geeigneten Lösungsmitteln zwei feste weisse, vollkommen krystallisierte Körper. Der erstere schmolz bei 64° und gehörte der Reihe der Äthylenkohlenwasserstoffe,  $C_nH_{2n}$ , an. Der zweite schmolz bei 188—189° und scheint ein sauerstoffhaltiges Derivat des ersteren zu sein. Näheres über die Natur und die Struktur dieser Körper ist bis jetzt noch nicht zu sagen. (Bull. Par. 40. 161.)

**Th. Weyl**, *Physiologische und chemische Studien an Torpedo*. X. Abhandlung (I bis IX vergl. Du Bois Archiv 1883.) (Ztschr. physiol. Chem. 7. 541—52.)

**J. M. van Bemmelen**, *Eisengehalt der Leber in einem Falle von Leukämie*. (Ztschr. physiol. Chem. 7. 497—509.)

**G. Friedemann**, *Über die Piperinsäure und das Piperonal*. Durch Versuche, die Vf. auf Anregung und unter Leitung von O. LIEBREICH im Berliner pharmakologischen Institute angestellt hat, ist festgestellt worden, daß die *Piperinsäure* schwache antifermentative Wirkungen äußert, daß sie ferner bei Kaltblütern (Fröschen) lähmend auf das Herz, die Atmung, das Rückenmark und die peripherischen Ausbreitungen der sensiblen Nerven wirkt, während sie die motorischen Nerven gar nicht und die Muskeln nur bei direkter Berührung mit ihrer Lösung lähmend beeinflusst. Bei warmblütigen Tieren (Kaninchen) hatte die direkte Einführung einer Piperinsäurelösung in die Vena jugularis ext. Verlangsamung des Herzschlages zur Folge.

*Piperonal*,  $C_8H_6O_3$ . Konstitutionsformel  $COH-C_6H_4(O_2).CH_3$ .

*Methylenprotokatechualdehyd*, verzögerte in 0,02 prozentiger Lösung die Fäulnis um vier Tage, in 0,1 prozentiger um sechs Tage, und die Pankreasverdauung wurde durch letztere Lösung vollständig aufgehoben. Piperonal, in kaltem Wasser suspendiert, in die Lymphsäcke von Fröschen gespritzt, blieb wirkungslos. Löste Vf. 1,0 g in 50 ccm kochendem Wasser und spritzte, als die Lösung erkaltete und auskrySTALLISIEREN begann, von dieser Emulsion 2 ccm einem Frosche unter die Rückenhaut, so ergab auch das keinen deutlichen Erfolg. Dagegen machten 0,5 ccm einer 20 prozentigen alkoholischen Piperonallösung, bei einem Frosche unter die Haut gespritzt, denselben nach 30 Minuten reaktionslos und unbeweglich, ebenso 0,2 ccm einer ätherischen Lösung, und beide Frösche waren am anderen Tage tot. Durch geeignete Kontrollversuche überzeugte sich Vf., daß der Alkohol-, resp. Äthergehalt der betreffenden Piperonallösung vollkommen wirkungslos bei anderen Versuchsfroschen blieb. Das Piperonal lähmte also die Reflexerregbarkeit und schwächte die Atmung, während die Herzthätigkeit keine Veränderung erfuhr. Eine Gabe von 0,05 g Piperonal zeigte nur vorübergehende Wirkung, und die Frösche waren zumeist am anderen Tage wieder ganz munter.

Bei einem Kaninchen bewirkte 1,0 g Piperonal, in 100 ccm Aqua destill. suspendiert, in den Magen gespritzt, nach einer Stunde einen Abfall der Körpertemperatur um  $1,3^{\circ}C$ .; zwei Stunden darauf stieg die Temperatur allmählich wieder und hatte nach vier Stunden die ursprüngliche Höhe erreicht. Bei einem zweiten Kaninchen hatten 2,0 g, mit 100 ccm warmem Wasser geschüttelt, in den Magen gespritzt, nach fünf Stunden noch einen Temperaturabfall von  $0,6^{\circ}C$ . und bei einem dritten Kaninchen auch 1,0 g Piperonal nach etwa fünf Stunden einen Abfall der Temperatur von  $0,3^{\circ}C$ . zur Folge. Eine Einwirkung auf Herz- und Athemthätigkeit hat Vf. bei diesen Tieren nicht beobachtet; nur machte sich eine auffallende Trägheit bei denselben bemerkbar. Bei durch Eitereinspritzungen zum Fieber gebrachten Kaninchen bewirkten 1,5 g Piperonal, in 50 ccm warmem Wasser und 2 g Gummi arab. oder Eigelb emulgiert, in den Magen gebracht, einen Temperaturabfall von  $0,5-1,4^{\circ}C$ . nach 3—5 Stunden, der etwa fünf Stunden lang anhielt; wurde dann, wenn die Temperatur wieder zu steigen begann, eine zweite gleich große Piperonalgabe eingespritzt, so erfolgte schnell ein zweiter, viel stärkerer Abfall, die Temperaturkurve sank steil herab (bis  $32^{\circ}C$ .), und unter Kollapserscheinungen starb das Tier.

Vf. behält sich die weiteren Untersuchungen über diesen Gegenstand, insbesondere die Temperaturversuche am Menschen und das Studium der Zerfallsprodukte des Piperonals im Organismus etc. ausdrücklich vor. (Dissert. Berlin 1883; Med. C.-Bl. 21. 524—25.)

**H. F. Knijper**, *Alkohol im Gehirn bei Trunkenheit*. (Ztschr. anal. Chem. 22. 347 bis 357.)

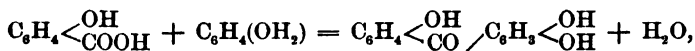
**E. Külz**, *Zur Kenntnis der synthetischen Vorgänge im tierischen Organismus*. Aus dem Harn von Kaninchen, die täglich je 0,5 g Phenol per os erhalten hatten, erhielt Vf. *Phenylglykuronsäure* als linksdrehende, stickstofffreie, asbestartig krystallisierende, sublimierbare Substanz. Bei der Spaltung mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure lieferte sie Phenol und rechtsdrehende Glykuronsäure. Die Phenolglykuronsäure scheint nicht giftig zu wirken; 1 g bewirkte bei kleinen Kaninchen keine Vergiftungserscheinungen. Auch nach dem Eingeben von Hydrochinon, Resorcin, Thymol, Terpentinöl erhielt Vf. aus dem Harn entsprechende Glykuronsäuren. Linksdrehung des Harns wurde ferner nach Einführung einer Reihe von aromatischen Substanzen beobachtet, wie zum Teil schon bekannt. (PFLÜGER'S Arch. 30. 484; Med. C.-Bl. 21. 571.)

**Eug. Marchand**, *Über die Prüfung der im Wasser suspendierten Körperchen*. Zu den wesentlichsten Eigenschaften eines guten Trinkwassers gehört vor allen Dingen seine Klarheit. Zur Beurteilung derselben prüft man es in der Regel nur auf seine Durchsichtigkeit. Man erhält indes sicherere Resultate, wenn man das Gefäß mit einer schwarzen, mit zwei Öffnungen versehenen Hülle umschließt und durch die eine einen Sonnenstrahl

entreten läßt, während man durch die andere beobachtet. Ist das Wasser optisch rein, so geht das Licht ohne Hindernis durch; sobald aber suspendierte Körperchen darin enthalten sind, so werden diese erleuchtet und dadurch sichtbar, selbst wenn sie unter gewöhnlichen Umständen unsichtbar bleiben. Diese Beobachtungsmethode ist nicht neu, indem sie TYNDALL bereits zur Untersuchung der optischen Reinheit der Luft angewendet hat. Für das Wasser scheint sie indes bis jetzt noch nicht benutzt worden zu sein, denn als der Vf. in dieser Weise die Wässer der Landschaft Caux in Frankreich prüfte, war er durch das konstante Vorkommen gewisser Körperchen überrascht, welche wahrscheinlich auch in den natürlichen Wässern aller übrigen Länder vorkommen mögen. Diese Körper sind durchsichtig und besitzen fast das gleiche Lichtbrechungsvermögen, wie das Wasser. Unter ihnen finden sich solche, welche mit Wasser oder mit Gas gefüllte Vakuolen bilden; andere zeigen sich in Form von Scheiben, ähnlich den scheibenförmigen Diatomeen. Sie besitzen eine etwas größere Dichte, als das Meerwasser (1,026), welches Myriaden davon enthält. Sie widerstehen dem Angriffe verdünnter Säuren und Alkalien. Wie bereits erwähnt, fand sie der Vf. in allen Wässern, die er bisher der Prüfung unterworfen hat: im Meerwasser, im Quell- und Brunnenwasser, im fließenden Wasser, im Regenwasser und selbst im destillierten Wasser, nachdem dasselbe längere Zeit mit der Luft in Berührung geblieben war, wonach anzunehmen ist, daß sie auch in der Atmosphäre verbreitet sind. Obgleich sie einen Durchmesser von etwa 2 mm besitzen, sind sie doch so außerordentlich biegsam, daß sie durch die feinsten Poren gehen, denn eine große Menge derselben passieren die Nieren und finden sich im Harn wieder. Unter diesen kleinen Organismen finden sich solche, welche wahrscheinlich bei der Reinigung fauliger, organische Substanzen enthaltender Wässer in Berührung mit Luft eine wichtige Rolle spielen. Bekanntlich oxydieren sich die organischen Substanzen hierbei und verwandeln sich in Kohlensäure und Ammoniak oder Salpetersäure. Bisher war man geneigt, anzunehmen, daß dies durch direkte Einwirkung des Sauerstoffes geschieht; der Vf. ist dagegen der Ansicht, daß die Oxydation auf einen Ernährungsakt jener Körperchen zurückzuführen ist. Der Vf. ist mit Untersuchungen zur Erörterung dieser Frage beschäftigt. (C. r. 97. 49—50. [2.\*] Juli.)

**Berthelot, Zur Desinfektion.** Der Vf. macht darauf aufmerksam, daß es notwendig ist, die aus den Abzugsröhren der Düngergruben und Kloaken in Hospitälern und Kasernen und ähnlichen Orten abziehenden Gase durch einen Ofen oder glühenden Rost zu leiten, um die Infektionskeime und andere organische Substanzen, welche in diesen Gasen enthalten sind, zu zerstören; anderenfalls setzt man sich der Gefahr aus, gewisse Krankheiten zu verbreiten. Ohne eine solche Vorsichtsmaßregel sind Ventilationseinrichtungen für Düngergruben in hygienischer Beziehung mehr schädlich, als nutzenbringend. Das Ammoniak, welches sich nicht selten in den Pariser Nebeln in reichlicher Menge findet und seinen Ursprung jedenfalls solchen Orten verdankt, liefert einen greifbaren Beweis hierfür. (C. r. 97. 617. [3.\*] Sept.)

**P. Repond, Über die antiseptische Wirkung des Salicylresorcinketons.** Vf. hoffte, daß das Salicylresorcinketon, welches von A. MICHAEL durch mehrstündiges Erhitzen von Salicylsäure mit Resorcin auf 195—200°C. erhalten worden ist, in therapeutischer Verwendung die störenden Nebenwirkungen der einzelnen Komponenten nicht zeigen, bei seiner geringen Löslichkeit vielmehr nur langsam zur Resorption gelangen, aber um so anhaltender, äußerlich auf Wundflächen antiseptisch und innerlich antifebril, wirken würde. Während die Dihydroxylbenzole in Wasser leicht löslich sind und auch die Salicylsäure, von dem alkalischen Darminhalte neutralisiert, rasch resorbiert wird, ist Salicylresorcinketon, zu welchem sich die Komponenten unter Austritt von einem Molekül Wasser nach folgender Gleichung vereinigen:



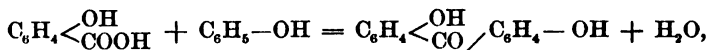
auch in heißem Wasser nur sehr wenig löslich, leicht löslich dagegen in Glycerin und Alkohol und scheidet sich aus heißen konzentrierten Lösungen in gelben Blättern ab. Von verdünnten Lösungen kohlensaurer Alkalien wird es in der Kälte nicht gelöst, in der Wärme löst es sich allmählich und wird durch Kohlensäure wieder gefällt.

Auf Anregung von NENCKI prüfte Vf. die fäulniswidrige Wirkung des Salicylresorcinketons an Pankreasaufgüssen (vergl. das Original) und fand, daß es zu 0,1 p. c. die Fäulnis 24 Stunden verhindert (nach 36 Stunden faulte die Mischung), und daß es die Spaltpilze und ihre Sporen nicht direkt tötet, aber ihre Entwicklung hemmt.

Gaben von 4,0 g Salicylresorcinketon täglich bleiben bei Kaninchen ohne schädliche Wirkung, ebenso wiederholte Einzelgaben von je 2,0 g, die Vf. selbst eingenommen hat. Aus seinem danach gelassenen Harn isolierte er Salicylsäure und beobachtete eine wesentliche Zunahme der Ätherschwefelsäuren (vgl. das Origin.). Nach dem Vf. wird ein Teil

des eingenommenen Salicylresorcinketons unverändert ausgeschieden, ein anderer Teil in Salicylsäure und Resorcin gespalten, wie aus dem Auftreten von Salicylsäure im Harn hervorgeht. Die therapeutischen Versuche ergaben folgendes Resultat: In mehreren, genauer beschriebenen operierten Fällen auf der chirurgischen Abteilung von KOCHER wirkte Salicylresorcinketon aseptisch und in sechs Fällen von Typhus abdomin. (der inneren Abteilung) antiseptisch (zu 3–4,0 g täglich in refracta dosi), ohne unangenehme Nebenwirkungen zu zeigen.

Salicylphenolketon, nach A. MICHAEL beim Erhitzen von Salicylsäure mit Phenol und Zinnchlorid auf 115–120° erhalten, gemäß der Gleichung:



ist nach dem Vf. selbst in größeren Gaben, bis zu 10,0 g, innerlich nicht giftig, wird in Form einer Ätherschwefelsäure durch den Harn ausgeschieden und erwies sich antiseptisch geringer wirkend, als Resorcin. (Korrespond.-Blatt f. Schweizer Ärzte 1883. Nr. 8; Mediz. C.-Bl. 21. 653–54.)

**Balland**, *Veränderungen des Mehles beim Aufbewahren.* (C. r. 97. 346 bis 347. [30.\*] Juli.)

**Valerian Podwissotzky**, *Verbesserte Methode zur Darstellung der Sclerotinsäure und die medizinische Bedeutung der wirksamen Bestandteile des Secale cornutum.* 400 g gepulverten Mutterkornes werden mit einem Liter destillierten Wassers und 60 g verdünnter Schwefelsäure (1:7) im Dampfbade 3–4 Stunden erhitzt, dann abgeseiht und der Rückstand nochmals mit 500 ccm destillierten Wassers zwei Stunden wie oben extrahiert. Nach erneutem Abpressen mischt man beide Flüssigkeiten, erwärmt auf 70°C. und versetzt mit soviel neutralem Bleiacetat, als dieses noch einen Niederschlag giebt. Hierdurch wird das Erythrosclerotin als unlösliche violette Bleiverbindung gefällt. Dieser Bestandteil des Mutterkornes giebt überhaupt mit den Metallen, Erden und Erdalkalien Niederschläge, aus denen er frei gemacht sich in Alkohol mit roter Farbe löst. Befreit man einen Mutterkornauszug vom Erythrosclerotin, so giebt ersterer mit Bleiacetat weiter keine Fällung. Nachdem man die Flüssigkeit mit dem Niederschlage noch weiter eine Stunde im Wasserbade erwärmt hat, filtriert man und fällt aus dem Filtrate das Blei durch Schwefelwasserstoffgas. Vom Schwefelblei abfiltriert, wird die strohgelbe Flüssigkeit im Wasserbade (womöglich bei Luftverdünnung) bis zur Sirupkonsistenz (ca. 150 ccm) oder am besten solange abgedunstet, bis sich am Rande des Verdunstungsrückstandes kaffeebraune Färbung zeigt, als Beginn der Zersetzung der Sclerotinsäure. Diese dunklere Färbung läßt sich nicht mehr beseitigen.

Der Rückstand wird nun mit  $1\frac{1}{2}$  l absolutem Alkohol unter starkem Verrühren gemischt, worauf sich in 10–12 Stunden die Sclerotinsäure ausscheidet. Von dieser trennt man den Weingeist und gießt nochmals 500 ccm absoluten Alkohol darauf, mit welchem man die Masse im Mörser tüchtig durchknetet und letztere nach Entfernung des Alkohols über Ätzkalk und Schwefelsäure trocknet. Durch fortwährendes Auskneten des Alkohols über Ätzkalk und Schwefelsäure trocken. Durch fortwährendes Auskneten mit stets frischen Mengen absoluten Alkohols kann man das Produkt bis zur Pulvertrockne bringen. Die Ausbeute beträgt 12–14 g, und die so gewonnene Sclerotinsäure wird am besten über Schwefelsäure und Ätzkalk aufbewahrt. Auch kann man das frisch ausgeknetete oder getrocknete und gepulverte Präparat in absolutem Alkohol aufbewahren und geeignet in dieser Weise versenden.

Selbst die nach dieser Vorschrift gewonnene helle, höchstens wie arabisches Gummi gefärbte Sclerotinsäure kann nicht ganz frei von Kalk- und Kalisalzen erhalten werden. Während das Extr. secal. cornut., BONJEAN, und das von WERNICH Reizung und Entzündung des Unterhautzellgewebes verursachen, tritt dieses bei der nach obiger Vorschrift bereiteten Sclerotinsäure nicht ein, die Lösung unterliegt aber bald eintretender Zersetzung, und man verwandte sie daher mit einem Zusatze von Salicylsäure. Da aber diese schwer löslich ist und sich leicht in Form sehr feiner Nadeln ausscheidet, die ebenfalls starke Reizung und Entzündung bewirken können, so hat Vf. vorgeschlagen, das Präparat in Thymolwasser (1:1000) zu lösen und zu verwenden. In dieser Form hat sich das Mittel in der Dorpater Irrenanstalt als praktisch bewährt und wird auch von den Apothekern in Dorpat in dieser Weise verabfolgt.

Durch Behandeln der Sclerotinsäure mit Alkalien oder alkalischen Erden verliert sie ihre Wirksamkeit vollkommen. Unter Entwicklung von Ammoniak entsteht dabei ein gummiartiger Körper. Die reine Sclerotinsäure hat durchaus die Wirkung des Mutterkornes, was bekanntlich durch die vielfache medizinische Verwendung als bewiesen da steht, nur war die Wirkungsintensität, wie oben angeführt, durch den verschiedenen Wassergehalt des bisherigen Präparates verschieden, unstreitig ist aber diese Säure als Träger der Wirkung des Mutterkornes anzusehen. Allerdings zersetzt sich das Produkt

leicht, von irgend einem Alkaloide aber, welcher Art es auch sei, konnte aus der Sclerotinsäure auch keine Spur erhalten werden.

Es wird behauptet, daß der wirksame Bestandteil des Mutterkornes in einem Alkaloide zu suchen sei. Allerdings ist ja bisher auch schon ein alkaloidischer Stoff, das *Pikrosclerotin*, daraus dargestellt worden, und zwar von DRAGENDORFF und dem Vf. (77. 350 und 78. 125. 141), und von BLUMBERG, der diese Arbeit revidierte. Dieses Alkaloid zersetzt sich sehr leicht, und wenn es auch im frischen Zustande gewisse physiologische Wirkungen äußert, so schwindet diese Eigenschaft beim Aufbewahren und es stimmt die physiologische Reaktion nicht mehr mit der des *Secale cornutum* überein.

Zu derselben Zeit, als die Sclerotinsäure dargestellt wurde, hatte auch TANRET aus dem Mutterkorne ein Alkaloid, das *Ergotin*, gewonnen (76. 21; 77. 710). Unter der Leitung DRAGENDORFF's versuchte auch BLUMBERG, das Ergotin nach der von TANRET gegebenen Vorschrift darzustellen, was ihm aber keineswegs gelang, wohl aber erhielt er einen alkaloidartigen Körper, der in den Reaktionen und der Wirkung mit TANRET's Alkaloid übereinstimmte. Später hat TANRET die Darstellung seines Stoffes abgeändert und die Methode publiziert. Nach dieser gelingt es, einen krystallinischen alkaloidischen Körper, das *Sclerokrystallin*, zu gewinnen. Sie lautet wie folgt:

Das Mutterkorn wird mit Alkohol von 95 p. c. extrahiert, der Auszug mit Ätznatron bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, durch Destillation der Alkohol entfernt und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Der ätherische Auszug wird nun mit Citronensäure versetzt, worauf nach dem Verdunsten des Äthers citronensaures Ergotin zurückbleibt. Letzteres wird durch Kohlensäure zerlegt, worauf sich das in Wasser unlösliche Ergotin in einer milchfarbigen, extraktartigen Masse abscheidet, welche letztere man durch Behandeln der ätherischen Lösungen mit Kohle entfernt. Auf solche Weise gelingt es, ganz reine Krystalle zu erhalten, die sich aber, wie TANRET selbst angibt, an der Luft leicht färben und zersetzen. Diese Base ist eine sehr schwache und giebt mit Säuren keine krystallinischen Verbindungen. (Pharm. Ztschr. f. Rußl. 22. 393—97.)

E. Jahna, Über die Löslichkeit der Harnsäure in Salzlösungen. Als Mittel, die Löslichkeit der Harnsäure zu befördern, ihre Ablagerung im menschlichen Organismus zu verhüten oder ausgeschiedene zu beseitigen, haben die Alkalicarbonate am frühesten die Aufmerksamkeit der Chemiker und Ärzte auf sich gezogen und finden, vorzüglich in der Form natürlich vorkommender Lösungen, der alkalischen Mineralquellen, auch jetzt noch ausgedehnte Anwendung. Im Laufe der Zeit hat sich ihnen eine Reihe anderer Salze von mehr oder weniger beträchtlichem Lösungsvermögen für Harnsäure zugesellt. Der Vf. hat verschiedene derselben geprüft und dabei stets gleiche Versuchsbedingungen eingehalten. Eine gewogene Menge reiner, bei 100° getrockneter Harnsäure wurde mit der betreffenden Salzlösung acht Stunden unter häufigem Umschütteln bei 38—40° digeriert, dann die ungelöste Harnsäure nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Wasser (der stets gleichen Menge) und Trocknen bei 100° zurückgewogen. Die Lösungen wurden so verdünnt (0,4—0,45 Salz auf 200 ccm Wasser) angewandt, daß eine Ausscheidung von Harnsäuresalz nicht stattfand. Unter den angegebenen Bedingungen lösten 200 ccm destilliertes Wasser im Mittel aus fünf Versuchen 0,0214 Harnsäure. Nach Abzug dieser Quantität von der Gesamtmenge Harnsäure, welche je 200 ccm der betreffenden Salzlösungen aufgenommen hatten, ergaben sich folgende Zahlen als Mittelwerte (aus 2—3 Versuchen) für das Lösungsvermögen der einzelnen Salze:

| 1 Tl. Lithiumcarbonat                       | löst 3,51 Tle. Harnsäure |
|---------------------------------------------|--------------------------|
| 1 „ Lithiumbenzoat                          | „ 0,026 „ „              |
| 1 „ Chlorlithium                            | „ 0 „ „                  |
| 1 „ Natriumcarbonat (+ 10 H <sub>2</sub> O) | „ 0,98 „ „               |
| 1 „ Natriumdicarbonat                       | „ 1,25 „ „               |
| 1 „ Natriumphosphat (+ 12 H <sub>2</sub> O) | „ 0,36 „ „               |
| 1 „ Borax (+ 10 H <sub>2</sub> O)           | „ 0,83 „ „               |
| 1 „ Natriumsulfat (+ 10 H <sub>2</sub> O)   | „ 0 „ „                  |
| 1 „ Chlornatrium                            | „ 0 „ „                  |
| 1 „ Magnesiumborocitrat (käuflich)          | „ 0,099 „ „              |
| 1 „ Magnesiumborocitrat                     | „ 0,093 „ „              |

(nach der Vorschrift von MADSEN (bereitet aus 1 Tl. Magnesia alba, 2 Tln. Citronensäure und 2 Tln. Borax).

Für je 200 ccm Wasser ist diesen Zahlen demnach noch 0,0214 Harnsäure hinzuzurechnen, so daß also z. B. eine Auflösung von 1,0 Lithiumcarbonat in 1000 ccm Wasser  $3,51 + 0,107 = 3,617$  Harnsäure innerhalb acht Stunden zu lösen vermag.

Es erschien von Interesse, auch Mineralwasser, sowie gewöhnliches Quellwasser als Repräsentanten gemischter Salzlösungen in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Der

Vf. hat dies ausgeführt, und eine Vergleichung der Resultate ergibt, daß allein die in den Lösungen enthaltenen Carbonate, und zwar sowohl der Alkalien als der alkalischen Erden die vermehrte Löslichkeit der Harnsäure in den Mineralwässern bedingen, derart, daß das Lösungsvermögen der letzteren für Harnsäure bei hinlänglicher Verdünnung ihrem Gehalte an jenen Salzen direkt proportional ist. Die Versuche haben ferner die beachtenswerte Thatsache ergeben, daß nur bei denjenigen Mineralwässern, welche einen geringen Gehalt an Carbonaten aufweisen, eine vollständige Ausnutzung ihres Lösungsvermögens für Harnsäure stattfindet. Bei konzentrierteren, an Carbonaten reichen Mineralquellen wird zwar eine dem entsprechend reichlichere Menge Harnsäuresalze gebildet, allein das vorhandene Quantum Wasser reicht nicht aus, diese völlig in Lösung zu halten, sie gelangen teilweise zur Ausscheidung, so daß also die Menge der in Lösung befindlichen Harnsäure thatsächlich nicht viel größer ist, als bei weniger gehaltreichen Mineralwässern. Ein Teil der harnsäurelösenden Wirkung der Mineralwasserbestandteile geht demnach in diesem Falle wegen zu großer Konzentration der betreffenden Wasser verloren, erst unter Beihilfe einer reichlichen Wasserezufuhr kommt ihr Lösungsvermögen in vollem Umfange zur Geltung. (Arch. Pharm. [3.] 21. 511—22.)

H. Beckurts, Über ein *verfälschtes Nelkenöl*. Der Vf. hat ein Nelkenöl untersucht, welches aus reinem Nelkenöle, Ameisensäurepropyläther und einem wahrscheinlich minderwertigen Phenol bestand. (Pharm. Centralh. 24. 377—78.)

E. Reichardt, *Bismuthum subnitricum und Prüfung desselben*. (Arch. Pharm. [3.] 21. 585—98.)

## 7. Analytische Chemie.

Ferd. Fischer, *Zur Untersuchung von Leuchtgas und Verwendung desselben zum Treiben von Maschinen*. Zur Untersuchung des Leuchtgases mit dem früher beschriebenen Apparate (80. 781) bestimmt man zunächst in der angegebenen Weise Kohlensäure und Sauerstoff, spült dann die Arbeitsglocke mit Wasser aus, welches durch den Dreiweghahn abgesaugt wird, wobei auch das im Trichter zurückgehaltene Wasser mittels durch den Trichter eingelassenen Quecksilbers verdrängt wird, worauf man die Gasprobe in die Arbeitsglocke zurücktreten läßt. Man schiebt nun eine nach BUNSEN's Vorschlag mit stark rauchender Schwefelsäure getränkte, an einem Platindrahte befestigte Koksugel in die Höhe, so daß sich die Kugel etwa mitten im Gase befindet. Um eine vollständige Absorption der schweren Kohlenwasserstoffe zu erzielen, ersetzt man nach etwa zehn Minuten diese Kugel durch eine andere, ebenfalls mit an Anhydrid reicher Schwefelsäure getränkte Kugel, entfernt auch diese nach etwa 25 Minuten, läßt durch den Trichter etwas Kalilauge eintreten und saugt nach einigen Minuten das zurückgebliebene Gas in das Messrohr.

Von diesem so von Kohlensäure, Sauerstoff und schweren Kohlenwasserstoffen befreiten Gase läßt man durch den Dreiweghahn soviel entweichen, daß im Messrohr nur 50—60 Vol. (bei gewöhnlichem Drucke) zurückbleiben, läßt dann 60—70 Vol. Sauerstoff und etwa 150 Vol. atmosphärische Luft von bekanntem Sauerstoffgehalte Zutreten, entzündet das Gasgemisch durch einen zwischen den Platindrähten überspringenden Induktionsfunken, bestimmt die Menge des zurückgebliebenen Gases, dann den Gehalt desselben an Kohlensäure und Sauerstoff. Es ist sehr zu empfehlen, alle Ablesungen bei zwei verschiedenen Quecksilberständen im Druckrohre, somit unter zwei verschiedenen Drucken auszuführen; auf 1000 mm Quecksilberdruck und 0° reduziert, müssen dann beide Ablesungen fast genau das gleiche Resultat ergeben, sonst ist die Kalibrierung des Messrohres ungenau, oder die Ablesungen sind falsch. Das Mittel von je zwei gut stimmenden Ablesungen wird den folgenden Berechnungen zu Grunde gelegt.

Eine so ausgeführte Untersuchung von hannoverschem Leuchtgas ergab, reduziert auf 1000 mm und 0°:

|                                               |         |
|-----------------------------------------------|---------|
| Angewendete Gasmenge . . . . .                | 173,41  |
| Nach Absorption von Kohlensäure . . . . .     | 172,01  |
| Desgl. von Sauerstoff . . . . .               | 171,88  |
| Nach Behandlung mit SO <sub>2</sub> . . . . . | 166,38. |

Ferner:

|                                           |        |
|-------------------------------------------|--------|
| Hiervon angewendete Gasmenge . . . . .    | 37,10  |
| Nach Zulaß von Sauerstoff . . . . .       | 88,59  |
| Nach Zulaß von Luft . . . . .             | 194,35 |
| Nach der Explosion . . . . .              | 136,35 |
| Nach Absorption von Kohlensäure . . . . . | 118,56 |
| Nach Absorption von Sauerstoff . . . . .  | 84,15. |



Auf 10 Tle. Leuchtgas berechnet, ergaben sich also:

|                                                         |        |
|---------------------------------------------------------|--------|
| Kohlensäure . . . . .                                   | 0,81   |
| Sauerstoff . . . . .                                    | Spur   |
| Durch $\text{SO}_2$ absorbierte schwere Kohlenwasserst. | 3,17   |
| Nicht absorbierbare Bestandteile . . . . .              | 96,02. |

Da die bei der Untersuchung der letzteren verwendete Luft 79,20 p. c. Stickstoff enthielt, 105,76 Vol. daher 83,76, so enthielten die verwendeten 37,10 Vol. Gas 0,39 Stickstoff und 36,71 brennbare Gase ( $v$ ), welche eine Kontraktion von 58,00 ( $n$ ) und 17,79 Kohlensäure ( $k$ ) ergaben. Auf obige 96,02 Vol. umgerechnet, ist somit  $v = 95,01$ ,  $k = 48,74$  und  $n = 150,11$ . Die 96,02 Volume von Schwefelsäure nicht absorbierbare Gase bestanden somit\* aus:

|                                    |       |
|------------------------------------|-------|
| Methan ( $\text{CH}_4$ ) . . . . . | 37,55 |
| Kohlenoxyd . . . . .               | 11,19 |
| Wasserstoff . . . . .              | 46,27 |
| Stickstoff . . . . .               | 1,01. |

Zur Bestimmung der näheren Bestandteile der von Schwefelsäure absorbierbaren Gase werden etwa 50 Volume des von Kohlensäure und Sauerstoff befreiten Leuchtgases\*\* in gleicher Weise mit Sauerstoff und Luft gemischt, verbrannt:

|                                           |         |
|-------------------------------------------|---------|
| Angewandetes Gas . . . . .                | 40,02   |
| Nach Zulaß von Sauerstoff . . . . .       | 100,26  |
| Nach Zulaß von Luft . . . . .             | 196,16  |
| Nach der Explosion . . . . .              | 132,82  |
| Nach Absorption von Kohlensäure . . . . . | 109,33. |

Die Probe ergab somit eine Kontraktion von 63,34 und 23,49 Kohlensäure oder auf 99,19 von Kohlensäure und Sauerstoff befreites Gas 156,98 und 58,22. Hiervon die für obige, von schweren Kohlenwasserstoffen befreiten 96,02 Vol. erhaltenen Zahlen abgezogen, ergeben sich für die 3,17 Volume durch Schwefelsäure absorbierbaren Gase 9,48 Kohlensäure ( $k$ ) und 6,87 Kontraktion ( $n$ ).

Nun geben nach der Gleichung  $\text{C}_2\text{H}_4 + 6\text{O} = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  2 Vol. Äthylen mit 6 Vol. Sauerstoff 4 Vol. Kohlensäure, somit eine Kontraktion von 2; nach der Gleichung  $\text{C}_3\text{H}_6 + 9\text{O} = 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  2 Vol. Propylen mit 9 Vol. Sauerstoff 6 Vol. Kohlensäure, somit 2,5 Kontraktion, und nach  $\text{C}_6\text{H}_6 + 15\text{O} = 6\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  geben 2 Vol. Benzol mit 15 Vol. Sauerstoff 12 Vol. Kohlensäure, also ebenfalls 2,5 als Kontraktion. Bezeichnet man daher Äthylen mit  $a$ , Propylen mit  $p$  und Benzol mit  $b$ , so erhält man:

$$v = a + p + b, \quad k = 2a + 3p + 6b, \quad n = 2a + 2,5p + 2,5b$$

und daraus:

$$a = 5v - 2n, \quad p = \frac{1}{8}(8n - 14v - k), \quad b = \frac{1}{8}(2v + k - 2n),$$

folglich 2,11 Äthylen, 0,37 Propylen und 0,69 Benzol (vergl. FERD. FISCHER, Chemische Technologie der Brennstoffe, S. 288). Das Leuchtgas (Pol. Journ. 246. 325) hatte daher folgende Zusammensetzung:

|                       |         |
|-----------------------|---------|
| Benzol . . . . .      | 0,69    |
| Propylen . . . . .    | 0,37    |
| Äthylen . . . . .     | 2,11    |
| Methan . . . . .      | 37,55   |
| Wasserstoff . . . . . | 46,27   |
| Kohlenoxyd . . . . .  | 11,19   |
| Kohlensäure . . . . . | 0,81    |
| Sauerstoff . . . . .  | Spur    |
| Stickstoff . . . . .  | 1,01    |
|                       | <hr/>   |
|                       | 100,00. |

Dieses Gas, zum Betriebe einer sechspferdigen OTTO'schen Gaskraftmaschine verwendet, ergab in den abziehenden Gasen 6,0 bis 7,7 p. c. Kohlensäure, im Mittel 6,5 p. c.

\* Da nach den früher (Pol. Journ. 237. 391) mitgeteilten Formeln die Beziehungen bestehen:  $w = v - k$ ,  $c = \frac{1}{8}k + v - \frac{2}{8}n$  und  $m = \frac{2}{8}k - v + \frac{2}{8}n$ .

\*\* Statt dessen kann man natürlich auch das ursprüngliche Gas nehmen und in diesem zunächst Kohlensäure und Sauerstoff bestimmen.

Kohlensäure und 9,9 p. c. Sauerstoff, beim Leerlaufe nur 2,4 p. c. Kohlensäure und 17,2 p. c. Sauerstoff nebst sehr geringen Mengen unvollständig verbrannter Gase. Die Temperatur der Gase betrug etwa 400°. Eine Erdölkräftmaschine der Maschinenfabrik in Linden ergab dagegen in den abziehenden Gasen im Durchschnitte 9,4 p. c. Kohlensäure und 5,1 p. c. Sauerstoff; in den Leitungsröhren des Gasanalysenapparates (vergl. Pol. Journ. 237. 387) verdichtete sich aber etwas Erdöl, welches unverbraunt entwichen war, so daß der durch diese mit 253° entweichenden Gase bedingte Wärmeverlust nicht festgestellt werden konnte, bevor nicht durch eine besondere Untersuchung diese flüssigen Kohlenwasserstoffe bestimmt werden. Beim Leerlaufe entweichen die Gase mit 6,0 p. c. Kohlensäure und 11,4 p. c. Sauerstoff bei 130° Temperatur.

Die Gaskraftmaschine arbeitet also mit etwa doppelt soviel Luft, als zur vollständigen Verbrennung erforderlich ist, bei geringer Inanspruchnahme sogar mit der drei- bis vierfachen Luftmenge. Man wird daher auch viel weniger reiche Gase, als Leuchtgas, für Gaskraftmaschinen verwenden können, bei richtiger Abmessung der zutretenden Luft wahrscheinlich selbst Generatorgase. Auf grund von Gasanalysen in dieser Richtung ausgeführte Versuche erscheinen daher sehr wünschenswert.

Nach E. GRABAU (Vortrag, gehalten am 16. Februar 1883 im Hannoverschen Bezirksverein deutscher Ingenieure) ergeben sich für eine Dampfpferdekraft die in Tabelle 1 angegebenen Betriebskosten, während sich dieselben bei Verwendung einer 50 Einheiten-Gaskraftmaschine, welche stündlich 0,75 cbm Gas für eine Einheit gebraucht, aus Tabelle 2 ergeben. 1 cbm Leuchtgas kann demnach selbst 5 bis 6 Pf. kosten, um die Verwendung

Tabelle 1.

| Kohlen für die Stunde und effektive Dampfpferdekraft . . . . . k                    | 1                        | 1,75                     | 2,2                       | 3                            |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|------------------------------|
| Entsprechende Anzahl Wärmeeinheiten $C \times 424$                                  | 7000                     | 12 250                   | 15 400                    | 21 000                       |
| Mechanisches Äquivalent $75 \times 3600$                                            | 10,99                    | 19,23                    | 24,18                     | 32,97                        |
| Stärke der Maschine . . . . . effekt. Einh.                                         | 750                      | 50                       | 50                        | 50                           |
| Qualität und Art der Maschine . . . . .                                             | Beste Maschine mit Kond. | Beste Maschine mit Kond. | Beste Maschine ohne Kond. | Gewöhnl. Maschine ohn. Kond. |
| <b>Mark Anlagekosten.</b>                                                           |                          |                          |                           |                              |
| Maschine mit Rohrleitung, Pumpen und dergl. . . . .                                 | 130 000                  | 11 700                   | 9 900                     | 8 000                        |
| Fundamente . . . . .                                                                | 20 000                   | 2 000                    | 1 900                     | 1 900                        |
| Maschinenhaus . . . . .                                                             | 14 000                   | 2 000                    | 1 800                     | 1 800                        |
| Dampfkesselanlage . . . . .                                                         | 60 000                   | 8 300                    | 8 800                     | 10 000                       |
| Kesselhaus mit Schornstein . . . . .                                                | 19 500                   | 4 000                    | 4 000                     | 4 000                        |
| <b>Summe der Anlagekosten</b>                                                       | <b>243 500</b>           | <b>28 000</b>            | <b>26 400</b>             | <b>25 700</b>                |
| <b>Mark Betriebskosten.</b>                                                         |                          |                          |                           |                              |
| Verzinsung des Anlagekapitales 5 p. c. . . . .                                      | 12 175                   | 1 400                    | 1 320                     | 1 285                        |
| Abschreibung für Maschine und Kessel 10 p. c. . . . .                               | 21 000                   | 2 200                    | 2 060                     | 1 990                        |
| Abschreibung für Gebäude u. Schornstein 2 p. c. . . . .                             | 670                      | 120                      | 116                       | 116                          |
| Ausgaben für Kohlen bei 3000 Stunden Betriebszeit . . . . .                         | 31 500                   | 3 675                    | 4 620                     | 6 300                        |
| Löhne für Maschinisten, Heizer und Hilfsarbeiter . . . . .                          | 4 000                    | 1 800                    | 1 800                     | 1 800                        |
| Instandhaltung des Kessels, Reinigung, Revision und dergl. . . . .                  | 1 000                    | 150                      | 175                       | 200                          |
| Instandhaltung der Maschine, Ölverbrauch und dergl. . . . .                         | 7 500                    | 500                      | 475                       | 450                          |
| <b>Summe der Betriebskosten</b>                                                     | <b>77 845</b>            | <b>9 845</b>             | <b>10 566</b>             | <b>12 141</b>                |
| <b>Betriebskosten für die Stunde und eine Einheit effekt. Pferdekraft . . . . .</b> | <b>3,459</b>             | <b>6,563</b>             | <b>7,044</b>              | <b>8,094</b>                 |

von Gaskraftmaschinen an Stelle von Dampfmaschinen noch vorteilhaft erscheinen zu lassen, um so mehr, als bei größeren Anlagen hierdurch die Kraftübertragung auf die

einzelnen Arbeitsräume erheblich erleichtert wird. Dafs solche Preise aber sehr wohl erreichbar sind, namentlich, wenn gröfsere Fabriken das in eigener Gasanstalt erzeugte Gas gleichzeitig zur Beleuchtung anwenden, zeigen die aus Tabelle 3 zu entnehmenden Betriebsergebnisse der Gasfabrik von PREIFFER und LANGEN in Elsdorf.

Tabelle 2.

| Anlagekosten.                  | M.     | Betriebskosten.             | M.    |
|--------------------------------|--------|-----------------------------|-------|
| Gaskraftmaschine mit Fundament | 17 000 | Zins und Amortisation:      |       |
| Gebäude                        | 1 000  | an Motor 15 p. c.           | 2 550 |
| Summa                          | 18 000 | an Gebäuden 7,5 p. c.       | 75    |
|                                |        | Instandhaltung der Maschine | 250   |
|                                |        | Löhne                       | 200   |

|                                              |     |      |      |      |        |
|----------------------------------------------|-----|------|------|------|--------|
| Gaspreis für 1 cbm                           | Pf. | 3    | 4    | 5    | 14     |
| Gasverbrauchskosten für 3000 Betriebsstunden | M.  | 3375 | 4500 | 5625 | 15 750 |
| Summe der Betriebskosten                     | M.  | 6450 | 7575 | 8700 | 18 825 |
| Kosten für Stunde und eine Einheit           | Pf. | 4,3  | 5,05 | 5,8  | 12,55  |

Tabelle 3.

| Anlagekosten. | M.     | Ausgaben.     | M.       |
|---------------|--------|---------------|----------|
| Gebäude       | 10 250 | 1400 t Kohlen | 13 374,4 |
| Apparate      | 27 700 | Löhne         | 3 316,5  |
| Öfen          | 13 600 | Reparaturen   | 950,0    |
| Summa         | 51 550 | Summa         | 17 640,9 |

| Einnahmen.                | M.       | Allgemeine Unkosten.        | M.       |
|---------------------------|----------|-----------------------------|----------|
| 630 t Koks zu 12 M.       | 7 560,0  | Zins und Amortisation:      |          |
| Teer zu 36 M. für 1 t     | 2 559,6  | an Gebäuden 7,5 p. c.       | 768,75   |
| Ammoniakwasser zu 7,30 M. | 1 137,9  | an Apparaten 10 p. c.       | 2 770,00 |
|                           |          | an Öfen 15 p. c.            | 2 040,00 |
|                           |          | Anteil an Verwaltungskosten | 800,00   |
| Summa                     | 11 257,5 | Summa                       | 6 378,75 |

Gesamtkosten der Jahresproduktion von 422 174 cbm Gas = 12 762,15 M., somit Kosten für 1 cbm Gas = 3,02 Pf.

Berücksichtigt man, dafs bei Verwendung von Gaskraftmaschinen die Umwohner weder durch Rauch belästigt, noch durch die Möglichkeit von Dampfkesselexplosionen beunruhigt werden, so sollte, namentlich für Städte, danach gestrebt werden, die Dampfmaschinen durch Gaskraftmaschinen zu ersetzen. (Sep.-Abdr. aus Polyt. Journ. 249. 177—182.)

**W. Diehl**, *Bestimmung des Chlors neben Rhodanverbindungen*. Zur Bestimmung des Chlors neben Rhodanverbindungen sind schon Vorschläge gemacht worden, die auf Zerstörung des Rhodans durch Salpetersäure bei genügender Verdünnung hinauslaufen. Einfacher und sicherer gestaltet sich die Trennung durch Abscheidung des Rhodans als Kupferrhodanür mittels überschüssigen Kupfervitriols und schwefliger Säure, da diese Abscheidung nach VOLHARD's Angabe eine vollständige ist; man kann nun entweder nach dem Titrieren des Rhodans und Chlors mittels  $\frac{1}{10}$  Silberlösung die Lösung auf angegebene Art fällen, den Niederschlag durch Glühen im Wasserstoffstrom in Kupfersulfür überführen, daraus das Rhodan finden, dieses auf Kubikzentimeter Silberlösung berechnen und aus der Differenz der vorher und nachher berechneten Kubikzentimeter das Chlor berechnen, oder, was rascher zum Ziele führt, man bestimmt das Chlor im Filtrat und das Rhodan aus der Differenz. Zu diesem Zwecke löst man bestimmte Mengen in 500 ccm Wasser, titriert Cl + CNS, fällt 250 ccm mit Kupfervitriol und schwefliger Säure, füllt zu 500 auf und titriert in 100 ccm der durch ein trockenes Filter gegossenen Flüssigkeit das Chlor.

Die neutralen Flüssigkeiten kann man nach MOHR mit Kaliumchromat als Indikator

titrieren, die sauren nach VOLHARD oder einfach ohne Indikator.\* In letzterem Falle muß man den Titer der Silberlösung nach demselben Verfahren stellen. Bei Gegenwart der schwefligen Säure ist ein starker Überschuss von Salpetersäure nötig; in letzterem Falle titriert man auch  $\text{Cl} + \text{CNS}$  in saurer Lösung. Als Rhodansalz wurde durch Krystallisieren aus den letzten Mutterlaugen erhaltenes Rhodankalium angewandt, das eben geschmolzen war.

Der gefundene Gehalt, durch Silberlösung ermittelt, betrug 99,6 p. c. KCNS.

| A. Angewandt               | $\text{Cl} + \text{CNS}$ | $\text{Cu}_2\text{S}$ | KCNS             | KCNS                | NaCl                | NaCl             |
|----------------------------|--------------------------|-----------------------|------------------|---------------------|---------------------|------------------|
|                            | $\text{AgNO}_3$ ccm      | g                     | g                | $\text{AgNO}_3$ ccm | $\text{AgNO}_3$ ccm | g                |
| KCNS—0,6163<br>NaCl—0,1882 | 94,9)<br>95,0)           | 0,5015<br>0,5035      | 0,6134<br>0,6159 | 62,62<br>62,76      | 32,23<br>32,19      | 0,1907<br>0,1899 |

1 ccm  $\text{AgNO}_3$  entsprach: 0,0059 NaCl.

| B. Angewandt               | $\text{Cl} + \text{CNS}$ | NaCl                | NaCl             | KCNS                | KCNS             |
|----------------------------|--------------------------|---------------------|------------------|---------------------|------------------|
|                            | $\text{AgNO}_3$ ccm      | $\text{AgNO}_3$ ccm | g                | $\text{AgNO}_3$ ccm | g                |
| KCNS—0,5777<br>NaCl—0,3500 | 118,8<br>118,8           | 59,6<br>59,7        | 0,3496<br>0,3502 | 59,2<br>59,1        | 0,5767<br>0,5754 |

1 ccm  $\text{AgNO}_3$  entsprach: 0,005 866 NaCl.

Bei Methode A. wurden 99,5 und 99,9 p. c. KCNS und 101,3 und 100,9 p. c. NaCl erhalten.

Bei B. 99,6, 99,8 p. c. KCNS und NaCl 99,8, 100,0 p. c. (Chem. Ind. 1883 157; Rep. anal. Chem. 3. 232—33.)

**H. Beckurts und P. Schönfeldt**, *Zum Nachweise der Blausäure bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen*. Nachdem LUDWIG und MAUTHNER in einem Vergiftungsfalle neben Blausäure in dem Untersuchungsobjekte auch gelbes Blutlaugensalz aufgefunden haben, ist die Frage nach brauchbaren Methoden zum Nachweise von Blausäure oder giftigen Cyaniden neben einem der nicht giftigen Cyanide (Ferrocyanalkalium etc.) eine brennende geworden. Die Vff. haben sich überzeugt, daß man sich dazu zweier schon länger bekannten, aber anscheinend weniger beachteten Methoden bedienen kann, von denen die erste, von JACQUEMIN angegebene, sich darauf stützt, daß eine alkalische Lösung von Cyankalium beim Erwärmen durch Kohlensäure unter Abgabe von Cyanwasserstoff zerlegt, eine gleiche Lösung von Ferrocyanalkalium aber davon nicht angegriffen wird. Die zweite, von BARFOED bearbeitete beruht darauf, daß Äther einer wässrigen Lösung Cyanwasserstoff, aber nicht Ferrocyanwasserstoff, entzieht. Die Vff. beschreiben beide Methoden. (Arch. Pharm. [3.] 21. 576—82.)

**H. Hager**, *Reaktion auf salpetrige Dämpfe, Spuren Salpetersäure, Spuren Chlor etc. Dütenprobe*. Der Nachweis der Salpetrigs., Untersalpeters., Salpeters. überhaupt der sog. salpetrigen Dämpfe mittels konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Ferrosulfatlösung ist wegen der jedesmaligen Herstellung dieser Lösung umständlich, wegen der vorsichtigen Schichtung der Flüssigkeiten schwierig und bei dunkelfarbigem Flüssigkeiten nicht anwendbar. Bei der Prüfung eines Ferrichlorides auf einen Gehalt an Stickstoffsäuren wurde Vf. veranlaßt, nach einer leichteren Prüfungsmethode Umschau zu halten, und gelangte zu folgender Reagiermethode: In einen nicht über 12 cm langen Reagiercylinder giebt man 2—4 ccm der betreffenden Flüssigkeit, und wenn die Stickstoffsäuren nicht im freien Zustande vorhanden sind, 1—2 ccm konzentrierte Schwefelsäure dazu. In die Öffnung des Cylinders setzt man eine ca. 5 cm lange kleine Düte aus Filtrierpapier, deren Spitze man entweder in Kaliumjodidlösung oder in die volumetrische Stärkelösung (Zinkjodid-Stärkelösung) eingetaucht oder damit angefeuchtet hat, so daß die Düte den Cylinder schließt und die Spitze der Düte in der Axe des Cylinders liegt. Erwärmt man

\* Bei einiger Übung gelingt es leicht, ohne Indikator den Endpunkt mit Hilfe von Schütteln zu finden.

nun die in den Cylinder gegebene Flüssigkeit je nach den vorliegenden Umständen etwas oder stärker oder bis zum Kochen, so wird die mit Kaliumjodid genähte Dütenspitze braun bis schwarzbraun werden, je nach der Menge der frei werdenden salpetrigen Gase, oder die mit der volumetrischen Stärkelösung genähte Dütenspitze wird blau. Die erstere Reaktion ist eine äußerst empfindliche, und selbst unbedeutende Spuren salpetriger Gase lassen sich damit entdecken.

Da Chlor in gleicher Weise wirkt, so kann diese Probe auch auf den Chlorgasnachweis angewendet werden.

Auch die mit Ferrosulfatlösung an ihrer Spitze genähte Düte bräunt sich, wenn die zu prüfende Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt erhitzt wird, jedoch ist die Empfindlichkeit dieses Reagens nur  $\frac{1}{10}$  so stark, als die des Kaliumjodids. Da man mit der Schichtprobe mit Schwefelsäure und Ferrosulfatlösung Spuren salpetriger Gase nicht immer zur Erkennung bringen kann, so dürfte die Dütenprobe mit Kaliumjodid allezeit den Vorzug verdienen. Zum Unterschiede von der Schichtprobe wäre die vorstehende Methode mit Dütenprobe zu bezeichnen.

Die Herstellung einer kleinen, 5 cm langen, an ihrer Öffnung kaum 2 cm breiten Düte stellt man aus einem Filtrierpapierscheibensegment her, welches 15 cm lang und in der Mitte 6 cm breit ist. Die nach innen der Düte und zuerst umgelegte Ecke fasse nur höchstens 6 cm der Länge, so daß die nach außen zu liegen kommende Ecke 9 cm der Länge faßt. Dann kann man den an der Öffnung überstehenden Teil nach innen einschlagen und der Düte Festigkeit und Halt geben. Ein aus Pappe hergestelltes, 15 cm langes und 5 cm breites Scheibensegment hält sich Vf. zur Hand, um danach das nötige Filtrierpapierstück jederzeit leicht abschneiden zu können.

Diese Dütenmethode läßt sich noch zur Prüfung auf viele andere gasige Substanzen, wie Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Essigsäure, Salicylsäure, Jod, Brom etc. anwenden, indem man die Spitze der Düte mit dem bezüglichen Reagens trinkt. Bei Untersuchung eines Streupulvers von dunkler Farbe, welches Gerbsäure nicht enthielt, gab Vf. von dem Pulver ca. 3 cm in ein 6 cm langes Reagierglas und setzte eine Düte mit stark verdünnter Ferrichloridlösung getränkt auf. Unter Erhitzen des Pulvers stieg ein Dampf auf, welcher die Düte violettblau färbte. Wenn die Dämpfe der zu bestimmenden Stoffe sehr schwer sind, wie von Salicylsäure und Jod, dann muß man einen möglichst kurzen Reagiercylinder anwenden. Hoffentlich werden diese kurzen, 6–8 cm langen und 1,6–2 cm weiten Reagiercylinder im Handel zu erlangen sein oder später erlangt werden. (Pharm. C.-H. 24. 389–90.)

**O. Curtmann, Neues Reagens auf Ammon und Schwefelwasserstoff.** Setzt man zu einer wässerigen Lösung von Chloralhydrat etwas Salmiakgeist, so erhält man ein Reagens, welches mit Schwefelwasserstoff (selbst in nur kleinen Mengen) eine rotbraune Färbung giebt, beim Stehen trüb wird und schließlich einen braunen Niederschlag giebt. Umgekehrt ist ein Gemisch von Chloralhydratlösung mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoff ein Reagens auf Ammon. Das Gemisch zeigt eine leichte Trübung, welche aber der Anwendung nicht schadet. Ein Tropfen Salmiakgeist in einem halben Liter destillierten Wassers giebt auf Zusatz der Schwefelwasserstoffchlorallösung eine sehr deutliche Gelbfärbung durch die ganze Flüssigkeit. (New Remedies 1883. 205; Pharm. Centralh. 24. 416.)

**S. Dyson, Prüfung des Ammoniakwassers in den Gasfabriken.** Schwefelwasserstoff und Kohlensäure geben sich durch Aufbrausen beim Ansäuern zu erkennen und sind in jedem Gaswasser enthalten. Zur Erkennung von Chloriden fällt man die Sulfide, Carbonate, Ferrocyanide und Sulfocarbonate durch Zinksulfat, filtriert, fügt zum Filtrate Eisenvitriol und Kupfersulfat, filtriert nochmals, säuert mit Salpetersäure an und fügt Silbernitrat zu. Thiosulfate erkennt man durch Füllen der Lösung mit Zinksulfat, Versetzen des Filtrates mit Chlorbarium, Abfiltrieren des Niederschlages und Zusatz von Salzsäure zum Filtrate. Bei Gegenwart von unterschwefligsaurem Salze entwickelt die Lösung, erhitzt,  $\text{SO}_2$ , und scheidet Schwefel ab. Zur Prüfung auf Sulfite behandelt man den bei der Prüfung auf Thiosulfat erhaltenen Barytniederschlag mit Salzsäure, filtriert von schwefelsaurem Baryt ab, versetzt das Filtrat mit Chlorwasser und dann mit Chlorbarium. Sulfocyanate erkennt man durch Zusatz von Eisenchlorid zu der mit Zinksulfat gefällten und filtrierten Lösung. Auf Sulfate prüft man, indem man die Flüssigkeit mit Salzsäure kocht, etwas Zinkoxyd hineinwirft, um die Lösung zu klären und vorhandenes Ferrocyanid zu fällen, und alsdann das Filtrat mit Chlorbarium versetzt.

Prüfung auf Ferrocyanide: Das Gaswasser wird zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und mit einer Lösung von Eisensulfat, der etwas Zinnchlorür zugesetzt ist, behandelt. Hellblauer Niederschlag zeigt Ferrocyanid an.

Prüfung auf Cyanide: Die Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure angesäuert, mit Zink-

sulfat versetzt, kalt filtriert, das Filtrat destilliert und das Destillat auf Blausäure geprüft.

Acetate erkennt man durch Eindampfen zur Trockne, Behandlung des Rückstandes mit Wasser, Versetzen der filtrierten Lösung mit Silbersulfatlösung und Destillation des abfiltrierten und ausgewaschenen Niederschlages mit Schwefelsäure. Sulfo-carbonate, welche wahrscheinlich nur in ganz frischen Gaswässern vorkommen, erkennt man durch Fällung mit Zinksulfat und Destillation des ausgewaschenen Niederschlages mit Wasser. Das Sulfo-carbonat spaltet sich dabei in Schwefelzink und Schwefelkohlenstoff, welcher letzterer im Destillate durch den Geruch, resp. mit Triäthylphosphin nachweisbar ist.

Vf. beschreibt sodann die quantitative Bestimmung der genannten Bestandteile, sowie des Gesamtammoniaks im Gaswasser. (Chem. Ind. 6. 7; Pharm. Centralh. 24. 415—416.)

**O. J. Frost, Pearce's Arsenbestimmung.** Zur schnellen und sicheren Bestimmung von Arsen in Arsenerzen, Kupfererzen und Hüttenprodukten verfährt man nach PEARCE (Boston and Colorado smelting company) wie folgt:

Die fein gepulverte Substanz wird mit dem sechs- bis zehnfachen Gewichte eines Gemisches von gleichen Teilen Soda und Kalisalpeter in einem großen Porzellantiegel durch allmähliche Steigerung der Temperatur zum Schmelzen gebracht und fünf Minuten in diesem Zustande erhalten. Man behandelt sodann das Schmelzprodukt im Tiegel mit warmem Wasser, filtriert die Lösung, welche das Arsen als arsensaures Alkali enthält, vom Rückstande ab, säuert mit Salpetersäure an, treibt durch Kochen Kohlensäure und Oxyde des Stickstoffes aus und neutralisiert bei gewöhnlicher Temperatur sehr vorsichtig und genau derart, daß in der zunächst mit Ammoniak alkalisch gemachten und wieder sehr schwach angesäuerten Lösung Lackmuspapier durch Zufügung einer geringen Menge Ammoniak nach einigen Minuten Spuren von Alkalität anzuzeigen beginnt. Hat sich die Lösung hierbei durch Ausscheidung von Thonerde etc. getrübt, so filtriert man und fügt nun eine Lösung von neutralem Silbernitrat in geringem Überschuße hinzu. Es fällt arsensaures Silber,  $3\text{Ag}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5$ , oder  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  von ziegelroter Farbe aus, das man auf einem Filter sammelt und mit kaltem Wasser auswäscht. In dem arsensauren Silber wird durch Ansieden und Abreiben das Silber bestimmt und hieraus, der obigen Formel entsprechend, das Arsen berechnet (welches Verfahren die vorherige Entfernung jedes löslichen Chlorides erfordert), oder aber der Niederschlag wird auf dem Filter in verdünnter Salpetersäure gelöst, wobei Silberchlorid ungelöst bleibt, und nach Zusatz von etwa 5 ccm einer gesättigten Lösung von Eisenoxydammoniumsulfat in bekannter Weise mittels Ammoniumsulfocyanat das Silber titriert. Mit letzterer Schlussbestimmung läßt sich das Verfahren bequem in einer halben Stunde ausführen. Die Resultate sind durchaus befriedigende. Molybdän und Phosphor zeigen ähnliches Verhalten, wie Arsen, und beeinflussen daher die Probe, Antimon dagegen bildet unlösliches antimonsaures Natron und ist somit ohne Einfluß. (Engin. and Min. Journ. 35. 256; B.- und Hüttenm.-Ztg. 42. 392—393.)

**E. Legal, Über eine neue Acetonreaktion und deren Verwendbarkeit zur Harnuntersuchung.** Aceton und Acetessigsäure geben, wie Vf. gefunden hat, die WEYL'sche Kreatininreaktion, jedoch mit dem Unterschiede, daß die auf Zusatz von Nitroprussidnatrium und Natronlauge zum Harn entstandene, intensiv braunrote Farbe sehr viel langsamer verschwindet und auch bei Zusatz von Essigsäure sich nicht aufhellt, sondern noch dunkler wird, beim Verdünnen karmoisinrot erscheint. Dieselbe Reaktion zeigen die diabetischen Harne, welche sich mit Eisenchlorid rot färben. Die Athyldiacetsäure verhielt sich anders: ihre Lösung wird nach Zusatz von Nitroprussidnatrium und Natron und nachfolgendes Ansäuern mit Essigsäure dunkelgelbbraun, beim Verdünnen strohgelb. Es geht also auch aus diesen Beobachtungen hervor, daß es sich bei der Acetonurie der Diabetiker um Acetessigsäure handelt. Statt mit dem Harn direkt, kann man die Reaktion auch anstellen mit den beim Destillieren von 100 ccm Harn erhaltenen ersten vier bis fünf Kubikzentimetern. Auf dem Wege der Destillation gelang dem Vf. auch der Nachweis von Aceton mittels dieser Reaktion in 251 normalen Harnen. Die Destillation schützt auch vor allen Verwechselungen der Acetonreaktion mit anderen. Eine große Reihe von Substanzen, die im Harn vorkommen, gab die Reaktion nicht; nur mit Indol fiel sie positiv aus. Will man die WEYL'sche Reaktion zur Erkennung von Kreatinin benutzen, so muß man den Harn vorher kochen. (Breslauer ärztl. Ztschr. 1883. Nr. 3 u. 4; Med. C.-Bl. 21. 613—14.)

**Georges Krechel, Zur Bestimmung der freien Fettsäuren in den Ölen.** Um die Gegenwart freier Fettsäuren in einem Öle nachzuweisen, bedient sich Verf. einer Methode, deren Prinzip bereits von JACOBSEN angegeben wurde. 10 ccm des zu prüfenden Öles werden in einem Reagensglase mit 5—6 Tropfen einer gesättigten alkoholischen Lösung von Rosanilinacetat versetzt und nach gehörigem Umschütteln ungefähr  $\frac{1}{4}$  Stunde lang

auf dem Wasserbade erwärmt, um den Alkohol zu verjagen. Die Flüssigkeit wird dann 12 Stunden abstehen gelassen und filtriert; erscheint das Filtrat rot gefärbt, so waren in dem untersuchten Öle freie Fettsäuren vorhanden.

Handelt es sich um eine quantitative Bestimmung der freien Fettsäuren, so verfährt man am besten folgendermaßen: 10 ccm Öl werden mit 1 ccm gesättigter alkoholischer Rosanilinacetatlösung vermischt und alsdann 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach völliger Austreibung des Alkohols wird die Flüssigkeit 12 Stunden der Ruhe überlassen und filtriert, wobei Trichter und Filter solange mit rektifiziertem Petroleum (spez. Gew. 0,8—0,81) nachgewaschen werden, bis das Volum des mit der Waschflüssigkeit vereinigten Filtrates 100 ccm beträgt. Nunmehr werden 10 ccm hiervon in ein Becherglas gegeben und nach Zusatz von 140 ccm rektifiziertem Petroleum mit sulfuriertem Petroleum, dessen Titer vorher bestimmt worden war, bis zum Eintritte der Farbenänderung titriert. Der Farbenwechsel ist nur dann scharf zu beobachten, wenn die zu titrierende Flüssigkeit in der vorgeschriebenen Verdünnung angewendet und zwischen Lichtquelle und Auge des Beobachters gebracht wird. Das sulfurierte Petroleum erhält man durch Einwirkung von Schwefelsäure von 40° B. auf Petroleum. Es bildet sich ein schwarzer Niederschlag, und das Petroleum nimmt eine dunkle Farbe an, welche aber nach Verlauf einiger Tage wieder verschwindet, während gleichzeitig ein starker Geruch nach schwefeliger Säure auftritt.

Man dekantiert und filtriert die Flüssigkeit und bestimmt schliesslich ihren Titer mittels einer Lösung von reiner Ölsäure in einem Öle, welches keine freien Fettsäuren enthält. (Monit. industr. 10. 149; Rep. anal. Chem. 3. 233—234.)

**P. Casamajor**, *Nachweis von wasserfreiem Stärkezucker in raffiniertem Rohrzucker*. Der Vf. erhielt kürzlich aus Chicago eine der Verfälschung verdächtige Zuckerprobe. Das Aussehen wie der Griff des Zuckers deuteten auf eine Beimischung von Stärkezucker. Der „Griff“ ist nämlich hierfür ein ganz charakteristischer, wie denn der Absender der Probe bemerkt, sie fühle sich wie gemahlene Kokosnufs an. Bei Anwendung verschiedener für Stärkezuckerhydrat bewährter Proben zeigte sich nun Folgendes:

Eine von dem Vf. früher angegebene Probe besteht im Vermischen des Zuckers mit wenig Wasser, wobei irgend welche Handels-Stärkezucker als kalkähnliche weisse Flocken in der durchscheinenden Masse nassen Zuckers deutlich erscheint. Diese Probe ist aber bei krystallisiertem wasserfreien Stärkezucker wertlos, da derselbe ebenso durchsichtig wird wie die Rohrzuckerkrystalle. Auch die Probe mit einer gesättigten Lösung von Stärkezucker in Methylalkohol bei einer Dichtigkeit von 50° Alkoholometer versuchte Vf., indem er zur Auflösung wasserfreien Traubenzucker anwandte. Beim Auswaschen des verdächtigen Zuckers mit dieser Lösung verblieb ein geringer krystallinischer Rückstand im Betrage von 5 p. c., was aber der Wirklichkeit nicht entsprechen konnte, da diese geringe Beimischung sich nicht lohnen würde. Unter dem Mikroskope zeigte dieser krystallinische Rückstand verlängerte, vierseitige Prismen, wie sie für wasserfreien Stärkezucker charakteristisch sind und die mit Rohrzuckerkrystallen, noch weniger aber mit den dünnen Tafeln des wasserhaltigen Traubenzuckers nicht zu verwechseln sind.

Vf. muß demnach seine frühere Vermutung als nicht bestätigt zurückziehen, wonach Stärkezucker in einer Mischung mit Rohrzucker qualitativ durch die bezeichnete Lösung und Wägung des Rückstandes bestimmt werden könnte. Die damals von ihm vorgeschlagene aber noch nicht geprüfte Methode hat sich seither als viel zu geringe Mengen ergebend erwiesen, und zwar wohl deshalb, daß die Methyl-Alkohollösung nach Auflösung des Rohrzuckers weiterhin auch noch Stärkezucker aufnimmt. Er prüfte nun den verdächtigen Zucker polarimetrisch. Die direkte Ablesung ergab 93,7 p. c. Die Inversion lief 74,5 p. c. reinen Zuckers finden. Dieses Ergebnis beweist deutlich eine Verfälschung mit rechtsdrehendem Stärkezucker, doch ergibt es nicht die wirkliche Menge gegenwärtigen Rohrzuckers, wie ich gleich zeigen werde.

Um den Einfluß des wasserfreien Stärkezuckers in solchen Fällen zu erkennen, löste er 26,048 g desselben zu 100 ccm in Wasser. Ein Teil dieser Lösung ergab im Polarisationsinstrument bei unmittelbarer Ablesung 115,4° rechts, nach 20 Minuten, in der Röhre belassen, 95,7, ferner nach 2 Stunden 82,5, endlich folgenden Tages, nach 14 Stunden 78,8°, welche Ablenkung dann unverändert blieb. Die Lösung wurde nun mit 10 p. c. Salzsäure auf 68° 15 Minuten lang erhitzt. Nach Neutralisation mit Soda wurde die Ablenkung unverändert 78,8° gefunden, woraus folgt, daß die Säure keine Wirkung geäußert hatte, und daß also die Gegenwart von Dextrose die Richtigkeit der Ablesungen nach der Inversion nicht beeinträchtigt, vorausgesetzt, daß vorher und nachher erst abgelesen wird, wenn die Drehung eine konstante geworden ist.

Vf. kommt nun auf die Untersuchung des verdächtigen Zuckers zurück, welche anfangs 93,7 rechts drehte. Nach 15 Minuten Verweilen in der Röhre betrug die Drehung 90,2. Wie gesagt war die Drehung, nach der Inversion 74,5° nach der ersten Ablesung offenbar zu hoch, da die Rechtsdrehung der Dextrose zwischen beiden Beobach-

tungen abgenommen hatte. Eine andere Probe verfälschten Zuckers wurde gelöst und so rasch wie möglich der Beobachtung unterzogen. Diese ergab 100,4 p. c. Da dieser Zucker ganz das Aussehen eines geringen Zuckers hatte, so war die Ablesung hinreichend, um die Verfälschung zu beweisen. Nach 15 Minuten war die Ablesung 94,3 p. c., nach  $\frac{1}{2}$  Stunde 90,2, nach 2 Stunden 89,9, nach 5 Stunden 89,3, dann nahm sie nicht weiter ab. Die Inversion lieferte 72,7, was als der richtige Prozentgehalt reinen Rohrzuckers angenommen wurde.

Es kann also das Polarisationsinstrument als ausreichend betrachtet werden, um die Gegenwart von Stärkezucker im Rohrzucker zu erkennen. Man braucht nur unmittelbar nach Herstellung der Lösung und dann später in hinreichenden Zwischenräumen die Drehung abzulesen. Ist bemerklich Stärkezucker zugegen, so wird die Ablenkung auch deutlich abnehmen. Allerdings kann diese obzwar genügende Probe nur bei Vorhandensein eines Polarisationsinstrumentes angewandt werden. Um aber den Verfälschungen erfolgreich zu begegnen, ist eine Probe nötig, welche leicht von Händlern und Konsumenten und ohne wissenschaftliche Hilfsmittel ausgeführt werden kann.

Dies ist bei nachfolgendem Verfahren der Fall, welches sowohl bei wasserhaltigem wie bei wasserfreiem Stärkezucker benutzt werden kann. Man nimmt zwei Bechergläser (oder Theetassen) und bringt in eines etwas von dem verdächtigen, in das andere ebensoviel von raffiniertem, reinem Zucker. Man setzt dann zu beiden Proben genau die gleiche Menge Wasser allmählich zu, um beide gleichmäßig und ordentlich feucht zu machen, und mischt sorgfältig Wasser und Zucker. Dann stellt man beide Gläser in heißes Wasser, etwa bei 50 bis 100° C. Nach etwa 10 Minuten wird dann der reine Zucker nasser als in der Kälte erscheinen, während der andere, wenn er genügend Stärkezucker enthält, sich in eine breiige, klebrige Masse, ähnlich der Füllmasse der Raffinerien, verwandelt hat. Man kann auch ohne Erwärmung verfahren, allein es dauert dann viel länger, ehe der Unterschied bemerklich wird. Lässt man die Zucker auch nach dem Erkalten in den betreffenden Gläsern, so erscheint der reine Zucker trockener, der verfälschte aber bleibt breig und klebrig.

Diese Probe beruht auf der Eigenschaft des Rohrzuckers, mit vielen organischen und unorganischen Stoffen, unter anderen auch mit wässrigem oder wasserfreiem Stärkezucker ein klebriges, unkrystallisierbares Gemisch zu geben (Melasse).

Solange ein Gemisch von Rohr- und Stärkezucker hinlänglich trocken ist, mag es ein gutes Ansehen haben, da seine Bestandteile wegen Mangel an Wasser sich nicht verbinden. Dies ist dem Zuckerverfälscher wohl bekannt, und er trocknet daher seinen Zucker sorgfältig vor dem Zusatze des Stärkezuckers, und so sind denn die verfälschten Zucker stets trockener als die raffinierten Zucker gleicher Art, die unter dem Namen Kaffeezucker bekannt und stets feucht sind. Wird aber Wasser zugesetzt und Wärme angewendet, so bildet sich beim verfälschten Zucker sofort hinreichend Sirup, wodurch das ganze schmierig wird und auch weiterhin weich und klebrig bleibt.

Auch mit der FEHLING'schen Probe kann man brauchbare Angaben erhalten. Ein gewöhnlicher raffinierter Kaffeezucker zeigt selten mehr als 5 p. c. Stärkezucker, während ein solcher, der mit der üblichen Menge versetzt ist, etwa 20 p. c. zeigt. (Ztschr. d. Ver. f. Rüß.-Zuck. Ind. 20. 712—715).

**C. L. Bloxam**, Über einige Reaktionen des Cyankaliums, Ferrocyankaliums und Ferricyankaliums auf Silber. Nach einer Angabe von WEITH soll Silberferrocyanid beim Kochen mit wässrigem Ammoniak vollständig zersetzt werden unter Bildung von Eisenoxydul, Silbercyanid und Ammoniumcyanid. Bei einer Ausführung dieses Versuches fand der Vf., daß metallisches Silber an der Wand der Probierröhre ausgeschieden wurde, wodurch er zu einer genauen Prüfung der Reaktion veranlaßt wurde.

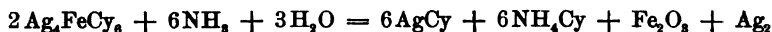
Wird der gut ausgewaschene, schön weiße Niederschlag, welcher durch Ferrocyanalkalium in einer Lösung von Silbernitrat hervorgebracht wird, mit mäßig konzentriertem Ammoniak geschüttelt, so bildet sich eine opaleszierende Flüssigkeit, welche durch das Filter geht. Beim Erhitzen wird sie graubraun, wobei sich die Glaswände mit einem matten Überzuge von Silber überziehen. Der graue Niederschlag wird gut ausgewaschen und ein Teil desselben mit heißer verdünnter Salpetersäure behandelt, wobei sich salpetrige Dämpfe entwickeln und eine Lösung bildet, welche Silbernitrat und Ferrinitrat enthält. Ein roter Rückstand von Eisenoxyd, gemischt mit etwas Silberferricyanid, bleibt ungelöst. Eine andere Portion des grauen Niederschlages wurde mit Schwefelammonium digeriert, aber kein Sulfocyanid gefunden, woraus folgt, daß kein Silbercyanid durch das Ammoniak ungelöst geblieben ist. Eine dritte Portion endlich wurde mit Salzsäure behandelt und gab eine Lösung, welche Eisenchlorid und Eisenchlorür enthielt.

Das ammoniakalische Filtrat gab, mit Salpetersäure neutralisiert, einen reichlichen Niederschlag von Silbercyanid, und das Filtrat von diesem enthielt viel Ammoniumcyanid. Es scheint demnach, daß außer der von WEITH angegebenen Reaktion:



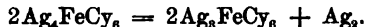


noch eine andere Reaktion verläuft, die wahrscheinlich durch die Gleichung:



ausgedrückt wird.

*Einwirkung von Kali auf Silberferrocyanid.* Wird Silberferrocyanid in der Kälte mit starker Kalilauge behandelt, so verwandelt es sich in einen braunen Niederschlag und eine farblose Flüssigkeit, welche beim Erhitzen etwas metallisches Silber absetzt und auf Papier braune Flecken macht, wahrscheinlich durch Abscheidung von Silber. Sie enthält eine Spur Cyankalium, aber kein Ferro- oder Ferricyanid. Der braune Niederschlag enthält metallisches Silber, gemischt mit Silberferricyanid und -ferrocyanid. Ein Teil des Silberferrocyanides scheint in Ferricyanid unter Abscheidung von Silber umgewandelt zu sein:

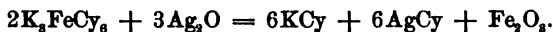


Das so gebildete Ferricyanid giebt dann mit unverändertem Ferrocyanid eine Verbindung, welche durch kalte Kalilauge nicht zersetzt wird und ihr Silberferricyanid nicht an warmen Ammoniak abgiebt.

Beim Kochen mit Kali liefert das Silberferrocyanid eine Lösung, welche Silbercyanid und Cyankalium enthält und einen schwarzen Rückstand von Eisenoxydul, Eisenoxyd und Silber, wahrscheinlich:



*Einwirkung von Kali auf Silberferricyanid.* Das gut ausgewaschene rotbraune Silberferricyanid, entstanden durch Fällung von Silbernitrat mit Kaliumferricyanid, wird bei der Behandlung mit kalter Kalilauge schwarz und giebt Silberoxyd und Kaliumferricyanid, welches sich löst. Beim Kochen ändert der schwarze Niederschlag seine Farbe in blafsrot und wird bei längerem Sieden wieder schwarz. Bei dem Übergange der Farbe in blafsrot entwickelt sich Ammoniak. Der blafsrote Niederschlag enthält eine in Ammoniak unlösliche Verbindung von Silbercyanid mit Silberferricyanid, ferner Silberferrocyanid, Silbercyanid und Eisenoxyd. Das Filtrat von dem blafsroten Niederschlage enthält viel Kaliumcyanid und Silberferrocyanid, nebst etwas Silbercyanid und Kaliumformiat. Der zuletzt entstandene schwarze Niederschlag besteht aus metallischem Silber und Eisenoxyd. Das Filtrat von dem schwarzen Niederschlage enthält viel Kaliumcyanid und Silberferrocyanid nebst Silbercyanid und etwas Silberferricyanid. Da es wahrscheinlich war, daß der blafsrote Niederschlag das Resultat einer Reaktion zwischen dem Kaliumferricyanid und dem in der Kälte entstandenen Silberoxyd war, so wurde eine Quantität gut ausgewaschenes gefälltes Silberoxyd mit einer Lösung von Kaliumferricyanid gekocht, wodurch dieselbe blafsrote Verbindung auftrat unter Entwicklung von Ammoniak. Bei länger fortgesetztem Sieden wird diese Verbindung ebenfalls schwarz. Die erste Reaktion ist wahrscheinlich:



Das Silbercyanid verbindet sich dann mit etwas unzersetztem Silberferricyanid zu einer mehr beständigen Verbindung. Es wurde gefunden, daß, wenn Silbercyanid und Silberferricyanid in Ammoniak gelöst und die Lösungen gekocht werden, ein lederbrauner Niederschlag entsteht, welcher sich ähnlich verhält, wie der beim vorigen Versuche erhaltene. Das Cyankalium wirkt dann auf unzersetztes Silberferricyanid und reduziert es zu Silberferrocyanid.

Diese Reaktion verläuft einem direkten Versuche zufolge nach der Gleichung:



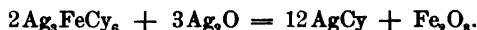
Die schließliche Schwärzung des Niederschlages rührt von reduziertem Silber her.

Wenn frisch gefälltes Silberoxyd und Silberferrocyanid zusammen mit Wasser gekocht werden, so geht die Farbe aus braun in schwarz über und Silbercyanid, Silberferricyanid und metallisches Silber wird gebildet:



Wenn Silberferricyanid mit Silberoxyd gekocht wird, so tritt keine Schwärzung ein, sondern es bildet sich ein blafsroter Niederschlag, welcher eine Verbindung von Silbercyanid

und Silberferricyanid nebst freiem Silbercyanid (löslich in Ammoniak) und Eisenoxyd enthält:



(Chem. N. 48. 73—74. 17. Aug.)

**Inhalt:** Balland, Veränderung des Mehles beim Aufbewahren 644. — Beckurts, H., Verfallenes Nelkenöl 646. — Beckurts, H., und P. Schönfeldt, Nachw. der Blausäure 650. — Bemmelen, J. M. van, Eisengehalt der Leber bei Leukämie 642. — Berthelot, Desinfektion 643. — Bloxam, C. L., Reaktion des Cyankalliums etc. auf Silber 654. — Casamajor, P., Nachw. von Stärkezucker in Rohrzucker 653. — Chicandard, G., Brotgärung 641. — Curtmann, O., Reagens auf Ammon und Schwefelwasserstoff 651. — Diehl, W., Bestimm. des Chlors neben Rhodanverb. 649. — Dyson, S., Prüfung des Ammoniakwassers der Gasfabriken 651. — Fischer, F., Verwendung des Leuchtgases zum Treiben von Maschinen 646. — Friedemann, G., Piperinsäure und das Piperonal 642. — Frost, O. J., PEARCE's Arsenbestimmung 652. — Hager, H., Reaktion auf salpetrige Dämpfe etc. 650. — Jahns, E., Löslichkeit der Harnsäure in Salzlösungen 645. — Knijper, H. F., Alkohol im Gehirn bei Trunkenheit 642. — Kretschel, G., Bestimmung der freien Fettsäuren in Ölen 652. — Kütz. E., Synthetische Vorgänge im tierischen Organismus 642. — Legal, E., Neue Acetonreaktion 652. — Marchand, E., Prüfung der im Wasser suspendierten Körperchen 642. — Naudin, L., Römische Kamille 641. — Podwissotsky, V., Darstell. der Sclerotinsäure 644. — Reichardt, E., Blamuthum subnitricum 646. — Repond, Antiseptische Wirkung des Salicylresorcinolketons 643. — Weyl, Th., Torpedo 642.

## ANZEIGEN.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg  
und Leipzig.

Soeben wurde vollständig:

### General-Register

zum

### Chemischen Centralblatt

III. Folge. I.—XII. Jahrgang.

(1870—1881.)

Bearbeitet von

Prof. Dr. **Rud. Arendt**,

Redakteur des Chemischen Centralblattes.

Lex. 8. Preis **30 Mark**.

Dieses General-Register, eines der größten Registerwerke, welches auf dem Gebiete der Chemie in neuester Zeit publiziert wurde, umfaßt im ganzen über **80000 Artikel** und besteht aus einem vollständigen Autoren- und Sach-Register über alle im Chemischen Centralblatte während der Jahre 1870—1881 abgedruckten Berichte und Notizen.

Soeben ist im Verlage von **Orell-Füssli & Co.** in Zürich erschienen:

Die 4. verbesserte und beträchtlich vermehrte Auflage von:

### Osc. Dietsch's Nahrungs- Mittel und Getränke,

deren Verunreinigung u. Verfälschungen.

Praktischer Wegweiser zu deren Erkennung.

Nebst einem Anhang:

Untersuchungshausräthlicher Gegenstände  
in Bezug auf gesundheitsschädliche Stoffe  
oder Verfälschungen.

Preis **6 Mark**.

Diese 4. Auflage ist eine so gründliche Umarbeitung des Buches, daß dieselbe gewissermaßen als ein ganz neues Werk aufgefaßt werden kann, welches auch den Besitzern der früheren Auflagen unentbehrlich sein wird.

Auf die Umarbeitung hat der Verfasser mehrere Monate verwenden müssen, so daß das Buch seit längerer Zeit gänzlich fehlte.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt**.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metsger & Wittig** in Leipzig.

Hierzu eine litterarische Beilage von **Konrad Wittwer** in Stuttgart.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6-8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

## REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

### Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

## Wochenbericht.

### 2. Allgemeine Chemie.

C. Gilbert Wheeler, *Durchgang von Gasen durch Flüssigkeiten von verschiedenem spezifischen Gewicht.* Wenn man in eine angesäuerte und nahezu gesättigte Lösung eines Salzes (z. B. Ferrosulfat und Schwefelsäure) ein Stückchen Zink bringt und die Lösung mit Wasser überschichtet, so scheinen die aufsteigenden Wasserstoffblasen an der Trennungsschicht der beiden Flüssigkeiten einen großen Widerstand zu erleiden und werden zum größeren Teile wieder reflektiert; schließlich aber gehen sie doch hindurch, zerstreuen sich und bewegen sich durch die obere Flüssigkeit an einer entfernten Stelle, um in die Luft aufzusteigen. Diese Erscheinung wiederholt sich, obwohl in weniger auffallendem Grade, wenn man eine dritte, noch leichtere Schicht von Flüssigkeit darüber bringt. (Amar. Chem. Journ.; Chem. N. 48. 76—77.)

A. Boillot, *Über die Verbindungswärme zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff.* Bei der Bildung von Kohlenoxyd und Kohlensäure aus Kohlenstoff und Sauerstoff entwickeln sich gewisse Wärmemengen, welche gemessen werden können. Es handelt sich nun darum, zu bestimmen, wie diese Wärme verteilt ist, d. h. welches die Wärmemengen sind, die vom Sauerstoffe und vom Kohlenstoffe einzeln absorbiert oder entwickelt werden. Zwei Prinzipien scheinen für die Bestimmung maßgebend zu sein.

1. Ein fester Körper absorbiert Wärme, um in den flüssigen Zustand überzugehen; eine Flüssigkeit absorbiert ebenfalls Wärme, wenn sie gasförmig wird. Umgekehrt giebt ein Gas beim Übergange in den flüssigen Zustand, und ebenso eine Flüssigkeit beim Erstarren Wärme ab.

2. Gleiche Volume von Gasen entwickeln oder absorbieren für dieselbe Temperatur und unter demselben Drucke gleiche Wärmemengen, wenn sie ausgedehnt oder zusammengeedrückt werden.

Es sei nun  $A$  die Wärme, die entwickelt wird, wenn 2 Vol. Sauerstoff (Gewicht 2,666) mit 2 Vol. Kohlenstoffdampf (Gewicht 1) zu 2 Vol. Kohlensäure (Gewicht 3,666) sich verbinden.  $B$  die Wärme, die durch die Verbindung von 1 Vol. Sauerstoff (Gewicht 1,333) mit 2 Vol. Kohlenoxyd (Gewicht 2,333) zu 2 Vol. Kohlensäure (Gewicht 3,666) entwickelt wird.  $A-B$  ist dann die bei der Verbindung von 1 Vol. Sauerstoff (Gewicht 1,333) mit 2 Vol. Kohlenstoffdampf (Gewicht 1) zu 2 Vol. Kohlenoxyd (Gewicht 2,333) entwickelte Wärme.

Sei  $x$  die durch den Übergang von 1 Gewicht Kohlenstoff in 2 Vol. Kohlenstoffdampf absorbierte Wärme.  $A-B+x$  ist dann die Wärme, welche durch 1 Vol. Sauerstoff geliefert wird, um mit 2 Vol. Kohlenstoffdampf 2 Vol. Kohlenoxyd zu geben:

$$A-B+x=B,$$

woraus folgt:

$$x=2B-A.$$

Wenn man 6 g Diamant anwendet, so hat man:

$$A=47 \text{ cal}, A-B=12,9 \text{ cal}, B=34,1 \text{ cal und } x=21,2 \text{ cal.}$$

$4 + x = 68,2$  cal würde dann die totale Wärmemenge sein, welche durch 2 Vol. Sauerstoff (Gewicht 16 g) bei der Verbindung mit 2 Vol. Kohlenstoffdampf (Gewicht 6 g) zu 2 Vol. Kohlensäure (Gewicht 22 g) geliefert werden. Von diesen 68,2 cal sind also 21,2 cal durch den Kohlenstoff absorbiert worden. Es wird dabei vorausgesetzt, daß 2 Vol. Kohlenstoffdampf und 1 Vol. Sauerstoff bei ihrer Verbindung 2 Vol. Kohlenoxyd geben, und daß 2 Vol. Kohlenoxyd bei der Verbindung mit 1 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Kohlensäure geben, woraus folgt, daß 2 Vol. Kohlenstoffdampf 2 Vol. Kohlensäure geben, wenn sie sich mit 2 Vol. Sauerstoff verbinden. Der Vf. wird in einer späteren Arbeit die Einwände in Diskussion ziehen, welche man gegen diese Auffassung erheben kann. (C. r. 97. 490 bis 491. [13.\*] August.)

**Br. Lachowicz**, *Ein Beitrag zur chemischen Statistik*. Beziehungen unter den isomeren Verbindungen, welche in ihren physikalischen Eigenschaften Unterschiede zeigen. (Journ. prakt. Chem. 28. 154—67.)

#### 4. Organische Chemie.

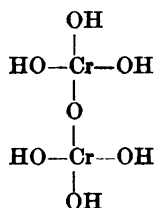
**Godefroy**, *Vereinigte Wirkung von Kaliumdichromat und Halogenen auf organische Substanzen*. Der Vf. hat versucht, das Kaliumdichromat, nicht, wie es meist geschieht, mit Schwefelsäure, sondern mit Chlor, Brom und Jod zusammen auf organische Körper einwirken zu lassen. Im allgemeinen werden organische Substanzen bei Anwendung von Chlor oder Brom sehr energisch angegriffen. Mit Jod ist die Reaktion weniger heftig und muß zuletzt durch Erwärmen vollendet werden.

*Einwirkung auf Äthylalkohol*. Man mische in einem mit Rückflusskühler versehenen Ballon 700 g gewöhnlichen Alkohol mit 300 g fein gepulvertem Kaliumdichromat und leite einen Strom trocknes Chlor hindurch. Die Masse wird rasch braun und ein heftiges Sieden tritt ein. Nach  $\frac{3}{4}$  Stunden ist das Dichromat vollständig in eine pulverige braune Masse umgewandelt, welche mit kleinen Krystallen von Chlorkalium gemischt ist. Bald tritt eine grüne Färbung auf und nimmt rasch an Intensität zu, während der braune Körper verschwindet; an seiner Stelle scheidet sich eine körnige, schön rosarote Masse ab, während die Flüssigkeit ihre grüne Farbe behält. Nach 8—10 Stunden ist die Reaktion beendet; doch kann sie je nach der Raschheit des Chlorstromes 18—20 Stunden und länger dauern.

Die Reaktionsprodukte sind mineralischer und organischer Natur. Jene sind am Anfange und am Ende der Reaktion verschieden.

Im Anfange findet man Chlorkalium und ein Chromoxyd,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Um dieses zu sammeln, hält man den Chlorstrom an, sobald die grüne Färbung auftritt und reinigt den Körper durch wiederholte Waschungen. Jedoch erhält man das Produkt in größerer Reinheit, wenn man statt Chlor Jod anwendet und in folgender Weise verfährt.

Man erhitze 30 g Jod, 80 g Kaliumdichromat, 70 g Alkohol und 350 g Wasser fünf bis sechs Stunden lang am Rückflusskühler und bringe dann das Ganze auf ein Filter. Das klare Filtrat enthält Chromsalze, deren Untersuchung noch nicht beendet ist. Das feste Produkt wird von dem Filter feucht in einen Ballon mit Wasser gebracht und dann zum Sieden erhitzt, um das bei der Reaktion entstehende Jodoform zu beseitigen. Hierauf wäscht man den Rückstand mit siedendem Wasser, bis die Flüssigkeit nicht mehr gelb gefärbt erscheint. Auf diese Weise werden 15 g des Produktes erhalten; es bildet ein braunes Pulver, bestehend aus glänzenden Blättchen, welche unter dem Mikroskop durchsichtig und braun erscheinen. Die Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Man kann diesen Körper als ein Chromat des Chromoxyduls,  $\text{CrO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , betrachten; allein der Vf. ist durch theoretische Betrachtungen dazu gelangt, ihm die Konstitutionsformel:



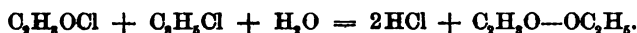
zu geben. Dieser Körper besitzt oxydierende Eigenschaften, wenn er mit reduzierenden Substanzen zusammenkommt, besonders bei Gegenwart von Halogenen. Aus diesem Grunde spielt er eine wichtige Rolle bei der allgemeinen Reaktion, die der Gegenstand dieser Abhandlung ist. Wird er schnell zur Rotglut erhitzt, so zersetzt er sich unter Erglügen und hinterläßt einen Rückstand von grünem Chromoxyd. Lange auf einer Temperatur von  $300^\circ$  erhalten, giebt er ziemlich rasch drei Moleküle Wasser und dann langsam Sauerstoff ab. Hierbei verwandelt er sich in ein schwarzes Pulver, welches genau die Zusammensetzung des Chromoxydes besitzt und eine neue isomere Varietät dieses Körpers ist. Dieses schwarze Chromoxyd geht, wenn es über Rotglut erhitzt wird, in das grüne über. Das braune Oxyd ist unlöslich in schwachen Säuren, selbst bei Siedehitze. Durch diese Eigenschaft unterscheidet es sich bestimmt von dem Chromat des Chromoxydes; es ist nur

löslich in konzentrierten siedenden Säuren. Das schwarze Oxyd, welches daraus entsteht, ist von Säuren völlig unangreifbar, mit Ausnahme von Schwefelsäure, welche es in der Wärme rasch in eine dicke Masse umwandelt, welche bei Tageslicht schmutziggrau, bei künstlichem Lichte blafgrün erscheint. Der hierdurch entstehende Körper hat die Zusammensetzung  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2\text{SO}_4\text{H}_2$ .

Am Ende der Reaktion treten folgende Körper auf: 1. Ein Doppelchlorid von Kalium und Chrom,  $4\text{KCl}, \text{Cr}_2\text{Cl}_6, \text{H}_2\text{O}$ . Dieser Körper ist das oben erwähnte rote Pulver. Beim Erhitzen giebt er 1 Mol. Wasser ab und wird schön violett, dann färbt er sich dunkler und zuletzt blau. Lässt man ihn bei Abschluss von Feuchtigkeit kalt werden, so geht er durch dieselben Farbentöne wieder in violett über; er wird aber nur dann wieder rosa, wenn er das abgegebene Molekül Wasser wieder absorbiert. Durch Wasser wird er rasch in Chlorkalium und in Chromoxychlorid unter Entwicklung von Wärme gespalten.

2. Chlorid und Oxychlorid des Chroms. Diese Körper sind noch nicht analysiert worden: sie finden sich in der grünen Flüssigkeit, aus der man sie durch Krystallisation im Vakuum abscheiden kann. Die während des Winters erhaltenen und bei Seite gesetzten Krystalle hatten sich im Frühlinge in ihrem Krystallwasser gelöst.

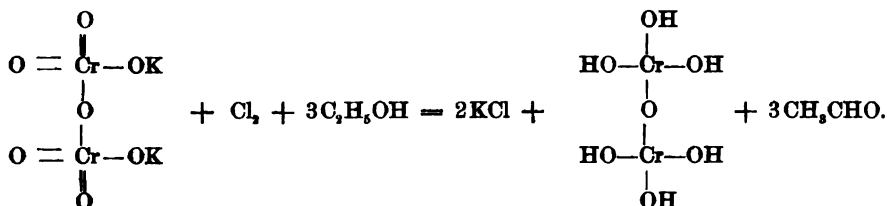
Organische Produkte. Auch diese sind noch nicht vollkommen untersucht. Im Anfange der Reaktion treten Aldehyd, Äthylchlorid, Acetylchlorid und Äthylacetat auf. Letzteres bildet sich durch direkte Einwirkung des Äthylchlorides und des Acetylchlorides auf Wasser:



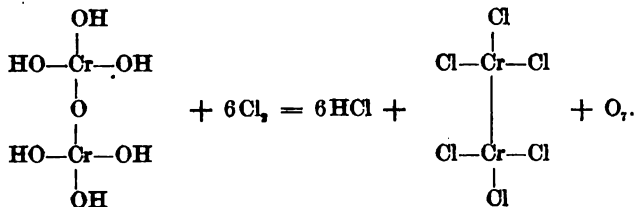
Am Ende der Reaktion bilden sich chlorierte Flüssigkeiten, deren Trennung langwierig und mühsam ist; der Vf. ist mit ihrer Untersuchung beschäftigt.

Theorie der Reaktion. Die Reaktion, deren hauptsächlichste Produkte oben genannt sind, besteht aus zwei Hauptphasen.

In der ersten Phase greift das Halogen das Dichromat an, verbindet sich mit dem Kalium desselben und hinterlässt einen Rest, welcher aus zwei Molekülen Chromsäure, die durch ein Sauerstoffatom zusammengehalten sind, besteht. Dieser Rest sättigt sich sogleich auf Kosten des Alkohols, welcher Wasserstoff abgiebt, und höher oxydierte Verbindungen, darunter hauptsächlich Aldehyd, bildet. Die folgende Gleichung giebt Aufschluss über diese Transformation und zugleich über die Konstitution des braunen Oxydes:



In der zweiten Phase reagiert das Chlor auf gebildetes Chromoxyd, dessen Hydroxyle es angreift; ein Teil des Halogens verbindet sich mit dem Wasserstoffe, während der Sauerstoff auf die organischen Körper einwirkt; der andere Teil tritt an die Stelle der Hydroxyle, um Chromsesquichlorid und wahrscheinlich auch Chromoxychloride zu bilden:



Im allgemeinen ergibt sich, dass der organische Körper energisch und methodisch oxydirt wird, indem das Dichromat seinen Sauerstoff langsam abgiebt, wodurch es möglich wird, die Oxydation nach belieben zu moderieren, indem man den Chlorstrom mehr oder weniger verlangsamt oder bei Anwendung von Brom den Zufluss desselben beschränkt. Zugleich mit der Oxydation verläuft noch die Wirkung des angewendeten Halogens.

Anwendung der Methode auf einige andere Verbindungen. Der Vf. hat diese Methode bereits auf einige andere organische Körper angewendet. Ein Gemenge von Anilin,

Dichromat und Jod gab außer Manvein eine kleine Menge eines schönen roten Farbstoffes in langen dünnen, sehr biegsamen Nadeln und einen schönen schwarzen, chromhaltigen unlöslichen Farbstoff. Durch Erhitzen von Chinon mit Dichromat und Jod bildeten sich schöne glimmerartige, rhomboidale, dünne, durchscheinende Blättchen mit zwei optischen Axen. Dasselbe Gemenge, in essigsaurer Lösung erhitzt, gab Jodoform und eine sirupartige, blutrote, durchsichtige Masse.

Durch Erhitzen eines trocknen Gemenges von Resorcin, Dichromat und Jod erhielt man eine rotbraune Masse, welche sich in Alkalien mit schön grünblauer Fluoreszenz löste und daraus durch Säuren wieder niedergeschlagen wurde. (Bull. Par. 40. 167–72.)

**Ad. Wurtz**, Über den  $\beta$ -Butylglykol. Der  $\beta$ -Butylglykol,  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{OH—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$ , welchen KEKULÉ als Nebenprodukt bei der Hydrogenation des Aldehyds erhielt, bildet sich in großer Menge, wenn man eine verdünnte Lösung von reinem Aldol mit Natriumamalgam behandelt (73. 453). Vf. hatte Gelegenheit, ihn bei einer anderen Reaktion, worüber er später Mitteilung machen wird, zu gewinnen, und findet sich veranlaßt, den dabei erhaltenen Körper mit dem Butylglykol zu vergleichen, um die Identität beider darzuthun. Er wird später die Vorsichtsmaßregeln beschreiben, die man zu nehmen hat, wenn man eine gute Ausbeute erhalten will. Die Hauptsache ist, daß man reinen, in Wasser vollständig löslichen Aldol nimmt und denselben in verdünnter und kalter Lösung anwendet. Man bringt ihn mit Natriumamalgam von 1 p. c. in Berührung und hält die Flüssigkeit schwach sauer.

Welche Vorsicht man auch anwendet, es bildet sich doch stets eine gewisse Menge einer harzigen Substanz. Die Flüssigkeit, welche farblos bleiben muß, wird zuletzt neutralisiert und im Vakuum destilliert. Gegen das Ende der Destillation scheidet sich eine ölige, in Wasser lösliche Schicht ab, welche auf einer salzhaltigen Masse schwimmt. Die ölige Schicht wurde im Vakuum bis  $160^\circ$  und dann bei gewöhnlichem Luftdrucke destilliert, wobei ein Teil unterhalb  $190^\circ$  überging; der größte Teil destillierte zwischen  $190^\circ$  und  $220^\circ$  und ein dritter Teil zwischen  $220^\circ$  und  $250^\circ$ . Die untere wässrige Schicht wurde im Vakuum getrocknet und der Rückstand mit Alkohol aufgenommen. Die alkoholische Lösung, im Vakuum destilliert, gab nach dem Verjagen des Alkohols eine kleine Menge eines bei  $160^\circ$  übergehenden Produktes und dann einen zwischen  $160\text{—}230^\circ$  übergehenden Anteil. Der letztere wurde mit der Fraktion, die bei gewöhnlichem Drucke zwischen  $220\text{—}250^\circ$  überging, vereinigt. Aus der Fraktion, die zwischen  $190\text{—}220^\circ$  bei gewöhnlichem Drucke überging, gewann man durch mehrere Destillationen reinen Butylglykol. Dieser Körper bildet eine dicke, vollkommen farblose Flüssigkeit, im Wasser, Alkohol und Ather löslich; spez. Gewicht 1,0259 bei  $0^\circ$ ; er siedet zwischen  $207\text{—}208^\circ$  (korr.) bei 769 mm. Durch Phosphorchlorid wird er lebhaft angegriffen. Es bildet sich eine kleine Menge eines bei  $130\text{—}135^\circ$  siedenden Chlorides und ein nicht destillierbares Produkt, welches Chlor und Phosphor enthält. Acetylchlorid reagiert sofort und mit Heftigkeit auf den Butylglykol unter Entwicklung von Chlorwasserstoff: das Produkt ist ein *Acetin*, welches man durch Destillation über Silberacetat nicht ganz von Chlor befreien kann. Dieses Acetin erhält man leicht, wenn man den Butylglykol mehrere Tage lang bei  $100^\circ$  mit seinem sechs- oder achtfachen Gewichte Essigsäureanhydrid erhitzt. Man isoliert das Acetin, indem man im Vakuum bis  $80^\circ$  destilliert und dem Rückstande Wasser zusetzt. Nach einigen Stunden dekantiert man, trocknet und destilliert. Der größte Teil geht im Vakuum zwischen  $115\text{—}117^\circ$  und bei einem Drucke von 764 mm zwischen  $206,5\text{—}208,5^\circ$  (nicht korr.) über.

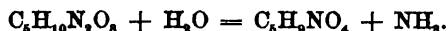
Das Acetin des Butylglykols ist eine farblose, neutrale, schwach essigartig riechende Flüssigkeit; unlöslich in Wasser; spez. Gewicht 1,055 bei  $0^\circ$ . Mit schwacher Alkalilauge verseift, giebt es eine der Formel  $\text{C}_4\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  entsprechende Menge Essigsäure. Wird der Butylglykol im Wasserbade mit einem großen Überschuße sehr konzentrierter Jodwasserstoffsäure erhitzt, so bleibt ein braunes dickes Öl als Rückstand, welches bei der Destillation im Vakuum ein wenig gefärbtes Jodid liefert, welches zwischen  $115\text{—}116^\circ$  übergeht. Dies ist ein Butylendijodid,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{J}_2$ , wahrscheinlich  $\text{CH}_3\text{—CHJ—CH}_2\text{—CH}_2\text{J}$ , spez. Gewicht 2,291 bei  $0^\circ$ . Aus den oben erwähnten, bei der Darstellung des Butylglykols erhaltenen Fraktionen, die bei  $220\text{—}250^\circ$  bei gewöhnlichem Luftdrucke übergingen, konnte durch wiederholte Destillationen und eine geeignete Behandlung ein dicker, bei  $160\text{—}165^\circ$  im Vakuum übergehender Körper erhalten werden. Dieser Körper hat nahezu die Zusammensetzung des Dialdanalkohols,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ , doch ist er wahrscheinlich damit isomer. Man kann ihn in ein Acetin umwandeln. (C. r. 97. 473–75. [13.] August.)

**H. Beckurts**, Zum Nachweise des Phosphors im Mitscherlich'schen Apparate bei Gegenwart von Bleisälen. In OTTO's Ausmittelung der Gifte, 5. Aufl., findet sich auf S. 16 in einer Anmerkung die Angabe, daß nach Beobachtungen von SCHWANECK Bleisalze das Leuchten des Phosphors im Apparate von MITSCHERLICH verhindern sollen. Versuche,

welche der Vf. gemeinschaftlich mit Tychoen angestellt hat, bestätigen die Richtigkeit dieser Behauptung nicht.

In 50 g Brot wurden, nach Zusatz der Phosphormasse von je zwei Zündhölzchen, mit resp. 0,1 g Bleiacetat, 0,2 g Bleinitrat, 0,2 g Bleisulfat versetzt und sofort der Destillation unterworfen. Bei sämtlichen Versuchen zeigte sich deutliches Leuchten in der Kühlröhre des MITSCHERLICH'schen Apparates, im Destillate konnte die gebildete phosphorige Säure nachgewiesen werden. In einer zweiten Versuchsreihe wurden je 40 g gehacktes Fleisch mit einem Phosphorzündholzköpfchen und resp. 0,1 g essigsaurem Blei, 0,1 g Bleinitrat und 0,2 g Bleisulfat versetzt, die Mischungen nach dreitägiger Maceration mit Weinsäure angesäuert und destilliert. In allen Versuchen wurde deutliches Leuchten bemerkt und die phosphorige Säure im Destillate nachgewiesen. In einer letzten Versuchsreihe wurde Fleisch mit der Masse eines Zündholzköpfchens und 0,1—0,2 g Bleiacetat, resp. Bleinitrat und Bleisulfat versetzt, teils mit Weinsäure angesäuert, teils ohne Weinsäure drei bis vier Wochen an einem mäßig warmen Orte stehen gelassen und dann destilliert. Auch bei diesen Versuchen wurde trotz der längeren Einwirkung der Bleisalze auf den Phosphor, und obsohn das Fleisch völlig zersetzt war, deutliches Leuchten in der Kühlröhre beobachtet und der Nachweis der phosphorigen Säure im Destillate mit aller Sicherheit geführt. (Arch. Pharm. [3.] 21. 582—83.)

E. Schulze und E. Bosshard, Über das *Glutamin*. Nachdem SCHULZE und URICH (77. 408) das Vorhandensein von Glutaminsäure in den Runkelrüben nachgewiesen und schon damals vermutet hatten, daß in den Rüben ein Amid der Glutaminsäure vorhanden sei, ist den Vffn. die Isolierung aus dem Runkelrübensafte jetzt in der That gelungen, und zwar unter Benutzung von salpetersaurem Quecksilberoxyd als Fällungsmittel. Die Zusammensetzung wurde gleich  $C_6H_{10}N_2O_5$  gefunden; es krystallisiert aus Wasser in feinen, kreideweissen Nadeln, welche nach dem Trocknen eine lockere Masse bilden. Sie lösen sich leicht in kochendem, weniger leicht in kaltem Wasser, sind in kaltem Alkohol von 95 p. c. unlöslich, in heissem verdünnten Weingeiste aber löslich. Das Glutamin ist dem Asparagin homolog und wie dieses optisch inaktiv. Die Vff. stellten eine krystallinische Kupfer- und eine ebenfalls krystallinische Zinkverbindung dar. Durch Alkalien wird das Glutamin unter Ammoniakentwicklung zersetzt; dabei wird nur das eine Stickstoffatom in Ammoniak übergeführt, und es bildet sich Glutaminsäure:



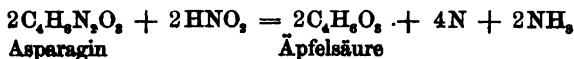
Das Glutamin verhält sich also dem Asparagin analog, welches bekanntlich beim Erhitzen mit Säuren oder Alkali unter Wasseraufnahme in Ammoniak und Asparaginsäure übergeht. Man ist daher berechtigt, dem Glutamin die Konstitutionsformel:



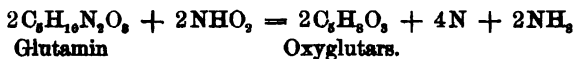
Diese Resultate sind insofern beachtenswert, als aus denselben hervorgeht, daß man bei Anwesenheit von Glutamin den Ammoniakgehalt eines Pflanzenextraktes oder Pflanzensaftes weder nach der SCHLÖSING'schen Methode, noch durch Destillation mit Magnesia bestimmen kann.

Beim Schütteln mit bromierter Natronlauge im Azotometer entwickelt das Glutamin keine meßbare Menge Stickstoff. Nach mehrstündigem Stehen der gemischten Lösung im Azotometer begann aber eine lang andauernde Stickstoffentwicklung, ein Beweis dafür, daß bei längerer Berührung mit dem genannten Reagens das Glutamin zersetzt wird.

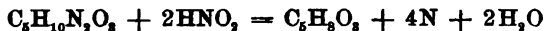
Bei der Behandlung von Glutamin mit salpetrigsaurem Natron und verdünnter Schwefelsäure nach SACHSSE-KORMANN's Verfahren erhielten die Vff. aus 0,1 g Glutamin 0,0362 g Stickstoff. Bekanntlich wird beim Zusammenbringen von Asparagin mit salpetriger Säure nur die Hälfte des Asparaginstickstoffes in Freiheit gesetzt. Man hat diese Zersetzung durch die Gleichung:



interpretiert, nach welcher von den beiden im Asparaginmolekül enthaltenen Stickstoffatomen das eine in Ammoniak übergeht. Wenn sich das Glutamin in analoger Weise, also nach der Gleichung:



zersetzte, so würde 0,1 g Glutamin nur 0,01917 g Stickstoff liefern. Die entwickelte Stickstoffmenge ist aber fast doppelt so groß und erreicht also fast die der Gleichung:



entsprechende Menge. Daraus ist zu schließen, daß der größte Teil des Glutamins sich nach dieser Gleichung zersetzt, während vermutlich ein größerer Bruchteil des Glutaminstickstoffes, entsprechend der zuvor gegebenen Zersetzungsgleichung, in Ammoniak übergeht, welches unter Einwirkung der salpetrigen Säure bekanntlich nur zum Teil zerfällt. (Landw. V.-Stat. 29. 295—307.)

**F. Salomon, Die Stärke und ihre Verwandlungen unter dem Einflusse anorganischer und organischer Säuren.** 1. Die zur Erkennung und Bestimmung der Stärke, der Dextrose und der Maltose notwendigen Daten sind vorhanden und stehen auf fester Grundlage. — 2. Das Dextrin und die „lösliche Stärke“ sind weiter zu untersuchen, da die für ihre sichere Charakterisierung unerläßlichen Merkmale nur durch wenige Versuche begründet werden konnten. — 3. Die Verzuckerung der Stärke durch verdünnte Schwefelsäure ist nicht als eine Spaltung des Moleküls in Zucker und Dextrin aufzufassen, wie MUSCULUS seiner Zeit behauptet hat, sondern beruht, wie schon PAYEN feststellte, auf einer gradweisen Umwandlung. Nach den im Laufe der Arbeit gesammelten Erfahrungen stellt der Prozeß sich so dar, daß die Wirkung der Schwefelsäure zuerst darauf hinausgeht, das wahrscheinlich aus der Vereinigung mehrerer Gruppen,  $C_6H_{10}O_5$ , bestehende Stärkemolekül zunächst in die einfacher zusammengesetzte lösliche Stärke und dann in das noch einfachere Dextrin überzuführen. Dieser Vorgang vollzieht sich ungemein schnell, so daß die zweite Phase des Prozesses, die Hydratisierung des entstandenen Dextrins, also die Zuckerbildung fast gleichzeitig ihren Anfang nimmt. Da die Zuckerbildung sehr innig sowohl mit der Zeitdauer, als auch mit der Konzentration der angewendeten Säure verknüpft ist, so zwar, daß die doppelte Säuremenge in der Zeiteinheit eine doppelte Menge von Dextrin in Zucker überführt, so hat man sich den Vorgang ganz ähnlich dem Ätherbildungsprozesse vorzustellen. Die Schwefelsäure vereinigt sich mit einem bestimmten Teile des Dextrins, hydratisiert denselben und entläßt ihn wieder, um sich sofort wieder mit einer neuen Quantität Dextrin zu vereinigen, diese gleichfalls in Zucker zu verwandeln, und so fort. Verdoppelt man die Menge der Schwefelsäure, so geht der Prozeß noch einmal so schnell, d. h. in der Zeiteinheit wird die doppelte Quantität des Dextrins in Zucker umgesetzt, verdoppelt man die Menge der Stärke, so wird der Prozeß in demselben Maße in die Länge gezogen, da nun die Arbeit, welche die Schwefelsäure zu bewältigen hat, noch einmal so groß geworden ist. Vielleicht ist es völlig unnötig, das Vorhandensein einer Zwischenstufe, der Ätherschwefelsäure entsprechend, anzunehmen, da ja der ganze Prozeß bei genauer Betrachtung lediglich gewissermaßen in einer langsamen Verbrennung unter Verlust von Energie besteht. — 4. Die durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Stärke gebildeten Körper sind der Reihenfolge nach: a. Lösliche Salze, b. Dextrin, c. Dextrose. Die Bildung von Maltose ist nicht anzunehmen. — 5. Die Verzuckerung der Stärke durch organische Säuren verläuft genau in demselben Sinne, wie sie durch anorganische Säuren herbeigeführt wird. Die organischen Säuren (Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure) wirken bedeutend schwächer, erzeugen aber keine anderen Produkte, als lösliche Stärke, Dextrin und Dextrose. (Journ. prakt. Chem. 28. 82—154.)

**Levat, Alkohol aus Melonensaft.** 30 g Melonenfleisch, befreit von der Schale, wurden zerrieben, mit 150 g Bierhefe und einigen Tropfen Weinsäurelösung versetzt und das Ganze bei 28° stehen gelassen. Das Resultat war durchaus negativ. Nach einer anscheinenden Gärung besaß der Saft einen kaum merklichen alkoholischen Geschmack. Der in der Melone enthaltene Zucker ist also nicht direkt gärungsfähig. Es wurden hierauf andere 30 kg Melonenfleisch zerrieben und der Saft mit sehr verdünnter Schwefelsäure gekocht. Nach dieser Behandlung trat bei den vorher beschriebenen Bedingungen richtige Alkoholgärung ein, und man konnte 5 l normalen reinen Äthylalkohol abdestillieren, abgesehen von etwas Propyl- und Amylalkohol, welche im Rückstande blieben. Der Zucker war also durch das Kochen mit Schwefelsäure invertiert worden. (C. r. 97. 615—16. [3.]\* September.)

**W. Schaaf, Die Krystallisationsverhältnisse des Melassezuckers.** (Mit krystallographischen Abbildungen.) (Ztschr. d. Ver. f. Rüß.-Z.-Ind. 20. 699—703.)

**Sidney Young, Nachweisung von Gallussäure.** Wird eine wässrige Lösung von Gallussäure mit einer Lösung von Kaliumcyanid vermischt, so entsteht eine schön rote Färbung, welche nach kurzer Zeit wieder verschwindet, wenn die Flüssigkeit ruhig stehen bleibt, jedoch bleibt die Oberfläche gefärbt. Klopft man gelinde an das Glas, so sinkt die gefärbte Schicht nach unten, und wenn man jetzt tüchtig schüttelt, so tritt die rote Färbung wieder auf, um nach einiger Zeit abermals zu verschwinden. Neues Schütteln bringt sie wieder hervor u. s. f. Dies läßt sich 15—20 mal wiederholen, bis zuletzt eine dauernde Gelblichbraunfärbung auftritt. Reine Gerbsäure färbt sich mit Kaliumcyanid nicht, wohl aber das käufliche Tannin, welches stets eine gewisse Menge Gallussäure enthält. Eine Probe Gerbsäure, welche mit Kaliumcyanid eine stark rote Färbung gab,



wurde in Wasser gelöst, die konzentrierte Lösung ungefähr mit  $\frac{1}{2}$  Volum Äther versetzt und das Ganze geschüttelt. Nach dem Stehen bildeten sich drei Schichten, wie GUTOUBOURT beschrieben hat (Ann. Chem. Pharm. 48, 359). Nach dem Verdampfen der obersten ätherischen Schicht wurde der hellgelbe Rückstand in Wasser gelöst und mit Cyankalium behandelt, worauf die tiefrote Färbung der Gallussäure erschien. Die mittlere Schicht enthielt eine noch größere Menge Gallussäure. Ein Tropfen der sirupbraunen wässrigen Lösung der Gerbsäure, welche die unterste Schicht bildet, gab nach dem Auflösen in Wasser und Zusatz von Kaliumcyanid eine schwächere Färbung, als die ursprüngliche Substanz. Dieser Reinigungsprozess wurde viermal wiederholt; jedesmal zeigte sich eine schwächere Färbung, und zuletzt trat sie nicht mehr ein.

Hiernach bildet das Kaliumcyanid ein sicheres Mittel zur Unterscheidung der Gerbsäure von der Gallussäure. (Chem. N. 48, 31–32.)

**A. Colson**, Über ein neues Glycerin. Vor kurzem (S. 309) hat der Vf. ein durch Wasser verseifbares aromatisches Tribromhydrin beschrieben, welches durch Einwirkung von Brom auf Mesitylendampf erhalten wurde. Das Rohprodukt, im Vakuum destilliert, lieferte zwischen 210 und 225° eine ölige Flüssigkeit, deren Zusammensetzung nahezu der Formel  $C_9H_5Br_3$  entspricht; durch längere Einwirkung von Kälte krystallisiert dieses Öl und schmilzt nach dem Abpressen und Umkrystallisieren aus Alkohol bei 94,5°.

**Mesitylenglycerin**,  $C_9H_5(CH_2OH)_3$ . Wegen der geringen Ausbeute hat der Vf. versucht, dieses Glycerin darzustellen, ohne das Tribromid zu isolieren. Zu diesem Zwecke wurde das Rohprodukt durch Einwirkung von Brom auf Mesitylen verseift, indem man es mit seinem 25–30fachen Gewichte Wasser und einer überschüssigen Menge Bleicarbonat mischte. Nach 24 stündigem Sieden am Rückflusskühler wurde das Produkt auf dem Wasserbade unter vermindertem Drucke konzentriert und dadurch ungefähr auf den hundertsten Teil reduziert. Es ist gut, etwas Silberoxyd hinzuzufügen und dann ein wenig Schwefelwasserstoff, um das Bleibromid abzuscheiden. Die filtrierte Lösung, im Vakuum zur Trockne gebracht, hinterläßt einen klebrigen Rückstand, welcher, mit trockenem Äther gewaschen, noch etwas mineralische Bestandteile enthält. Diese trennt man durch Auflösen des Rückstandes in einer kleinen Menge Alkohol und Zusatz von trockenem Äther. Das Glycerin bleibt dann in dem Alkoholäther gelöst, aber es ist noch nicht rein, sondern enthält bromierte Produkte. Man wäscht es mit siedendem Chloroform, nimmt dann mit einer geringen Menge Wasser auf und löst hierdurch das Glycerin, welches immer noch einen gebromten festen Körper hinterläßt. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man den dreiatomigen Alkohol in Form einer klebrigen, in Äther und Chloroform unlöslichen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen bitter schmeckenden Flüssigkeit.

**Äther**. Wird das Mesitylenglycerin mit rauchender Bromwasserstoffsäure behandelt, so entsteht leicht das ursprüngliche, bei 94° schmelzende Tribromid. Dieser Körper ist demnach der Triäther,  $C_9H_5(CH_2Br)_3$ . Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff erhält man das entsprechende Trichlorid,  $C_9H_5(CH_2Cl)_3$ ; auch Eisessig giebt einen in Wasser wenig löslichen Äther, auf welchen Vf. später noch zurückzukommen gedenkt.

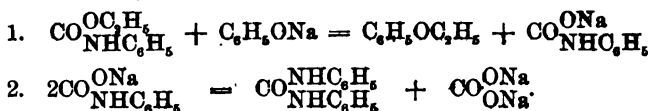
**Isomere**. Es wurde gesagt, daß das Rohprodukt von der Einwirkung des Broms auf Mesitylen ein zwischen 210 und 225° siedendes Öl giebt, dessen Zusammensetzung der Formel  $C_9H_5Br_3$  entspricht, und müssen sich demnach noch Isomere des Bromhydrins darin befinden. Der Vf. hat zwei davon isoliert. Durch Verseifung des Rohproduktes durch Bleicarbonat, Abdampfen des Wassers und Waschen mit gewöhnlichem Äther löst letzterer einen krystallinischen Körper, welcher nach dem Abdampfen zurückbleibt. Die Krystalle sind in 55 Teilen siedendem Wasser löslich, wenig löslich in kaltem Wasser, noch weniger löslich in reinem Äther, sehr leicht löslich in Alkohol, geschmack- und geruchlos; nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser erhielt man sie in Form perlmutterglänzender, bei 126° schmelzender Nadeln. Sie besitzen die Zusammensetzung des Monobromhydrins des Glycerins,  $C_9H_5(CH_2Br)(CH_2OH)_2$ , oder eines isomeren bromierten Glykols,  $C_9H_5Br(CH_2)_2(CH_2OH)_2$ . Durch längeres Sieden mit einem großen Überschuß von Wasser und selbst mit einer Lösung von Kaliumcarbonat giebt dieser Körper sein Brom nicht ab und verwandelt sich durch Sieden mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure in ein bei 81–82° schmelzendes Tribromid. Diese Verbindung deriviert also nicht von dem Glycerin, sondern von einem bromierten Alkohol,  $C_9H_5Br(CH_2)_2(CH_2OH)_2$ , und sein Dibromhydrin,  $C_9H_5Br(CH_2)_2(CH_2Br)_2$ , welches bei 81–82° schmilzt, ist isomer mit dem obigen Tribromhydrin. (C. r. 97, 177–79. [16.\*] Juli.)

**C. Etti**, Zur Geschichte der Eichenrindengerbstäuren. (Monatshefte für Chem. 4, 512 bis 530. Juni.)

**F. W. Dafert**, Studien über Perjodide. 1. Perjodide der Trialkylphenyliumjodide. 2. Perjodide der Nitrosodialkylaniline. 3. Perjodide des Pyridins. 4. Zweites Perjodid des Chinolins. (Monatsh. für Chem. 4, 496–511. Juni.)

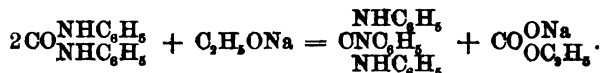
**W. Hentschel**, Zur Darstellung von „symmetrischem“ Diphenylharnstoff und von

**Triphenylguanidin.** Gleiche Moleküle Phenolnatrium und carbanilsaures Äthyl oxyd geben beim Destillieren im Wasserstoffstrome *Phenetol*, welches bei 220° übergeht, und der Rückstand liefert beim Auskochen mit Wasser kohlensaures Natron, welches in Lösung geht, und schöne Prismen von *Diphenylharnstoff*, welche den für den sogen. symmetrischen Diphenylharnstoff charakteristischen Schmelzpunkt 235° zeigen. Man kann sich folgendes Bild von dieser Umsetzung des carbanilsauren Äthyl oxydes machen:



Der Diphenylharnstoff (in größerem Maßstabe nach der HOFMANN'schen Vorschrift dargestellt) wurde mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat zusammengerieben und im Wasserstoffstrome auf 220° erhitzt, hierbei ging ein klares öliges Destillat über, welches bei 180° siedete und die Eigenschaften reinen Anilins besaß. Der Retorteninhalte löste sich, nachdem kein Anilin mehr überging, ohne Rückstand in heißer verdünnter Salzsäure; man kocht denselben zweckmäßig mit Wasser auf und giebt die Salzsäure bis zur bleibend sauren Reaktion hinzu; es entwickeln sich hierbei Ströme von Kohlensäure; wird nunmehr die Lösung filtriert und zu dem klaren, noch heißen, gelblich gefärbten Filtrate etwas reine rauchende Salzsäure hinzugefügt, so erstarrt die gesättigte Lösung beim Erkalten zu einem dicken Brei großer gelber oder grauer Krystallplatten von wechselnder Gestalt. Krystallisiert man den Körper zur Reinigung nochmals aus Wasser um, so macht sich auch hierbei nach dem Lösen der Zusatz von konzentrierter Salzsäure erforderlich, da sich der Körper aus wässriger Lösung nur in unbedeutenden geronnenen Massen ausscheidet. Die so erhaltene Verbindung ist salzsaures Triphenylguanidin; es wurde noch die freie Base und das Platindoppelsalz dargestellt.

Es folgt aus Gründen, auf die der Vf. noch zurückkommen wird, daß die Umsetzung des Diphenylharnstoffes in der Weise geschieht, daß sich neben Triphenylguanidin ätherkohlensaures Natron bildet, im Sinne der folgenden Gleichung:

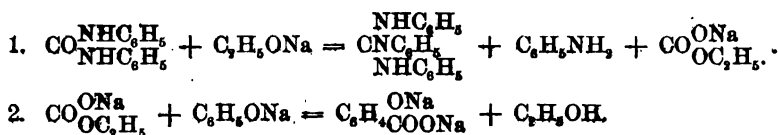


Bei Anwendung gleicher Molekulargewichte von Natriumäthylat und Diphenylharnstoff mußte das erstere in doppeltem Übersusse vorhanden sein: in der That gelang es auch, Diphenylharnstoff (2 Mol.) durch ein Molekül Natriumäthylat fast ohne Rückstand in das Triphenylguanidin überzuführen; da hierbei indes ein Teil des Diphenylharnstoffes aus dem Gemenge herausdestilliert, so ist die Anwendung eines Übersusses von Natriumäthylat zu empfehlen; in diesem Falle nähert sich die Ausbeute an Triphenylguanidin der berechneten.

Der Nachweis des nach der oben formulierten Annahme neben Triphenylguanidin zu erwartenden ätherkohlensauren Natrons gelang nicht ohne weiteres, da der Vf. anfangs mit rohem, nicht destilliertem Diphenylharnstoff operierte, und dieser nach der Umsetzung einen geschwärzten kohlehaltigen Kuchen hinterließ, aus welchem kein ätherkohlensaures Natron isoliert werden konnte. Er untersuchte deshalb den Verlauf der Umsetzung zunächst auf indirektem Wege zu erweisen; nachträglich gelang es freilich, bei Anwendung reinen destillierten Diphenylharnstoffes, einen fast farblosen Krystallkuchen zu erhalten, aus welchem sich das Triphenylguanidin durch Äther extrahieren ließ, während reines ätherkohlensaures Natron im Rückstande blieb. Der erwähnte indirekte Nachweis bestand darin, daß ein Gemenge von Diphenylharnstoff (2 Mol.) Natriumäthylat (1 Mol.) und Natriumphenylat (1 Mol.) beim Erhitzen neben Alkohol und Anilin Triphenylguanidin und Salicylsäure lieferte; zu diesem Versuche wurde der Vf. durch die Erwägung geführt, daß, wenn sich durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Diphenylharnstoff wirklich ätherkohlensaures Natron bildete, dieses sich entsprechend früheren Erfahrungen mit Natriumphenylat zu Salicylsäure umsetzen mußte.

Wird das innige Gemenge der drei Körper im Ölbade auf über 200° erhitzt und durch einen Wasserstoffstrom Alkohol und Anilin vollkommen aus dem Gefäße entfernt, so kann aus dem Rückstande beim Aufkochen mit Wasser eine Lösung von salicylsaurem Natron ausgezogen werden; der in Wasser unlösliche Teil des Retorteninhaltes löst sich in verdünnter Salzsäure und liefert filtriert, auf Zusatz von wenig rauchender Salzsäure, die charakteristischen Tafeln von salzsaurem Triphenylguanidin.

Folgende Gleichungen geben ein Bild von den eingetretenen Umlagerungen:



Endlich hat sich noch gezeigt, daß Diphenylharnstoff auch beim Schmelzen mit Natronhydrat glatt in Triphenylguanidin und Anilin zerfällt; löst man die Schmelze in heißer verdünnter Salzsäure, so gelingt es, das Guanidinsalz auf Zusatz von etwas rauchender Salzsäure in blendend weißen Platten auszufüllen; die Ausbeute ist sehr befriedigend. Die Wirkung des Natronhydrates ist hierbei wohl gleich der des Natriumäthylates, beide wirken dadurch, daß sie Kohlensäure entziehen. Bei der leichten Darstellbarkeit des Diphenylharnstoffes dürfte dieses die zweckmäßigste Methode zur Gewinnung größerer Mengen von Triphenylguanidin sein. (Journ. prakt. Chem. 27. 498–503.)

H. Kolbe, *Chemische Konstitution des Acetylisatins und der Acetylisatinsäure*. (Journ. prakt. Chem. 28. 79–82.)

G. Arth, Über das *Menthylchlorid*. OPPENHEIM erhielt, als er Menthol mit konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Gefäße erhitze, eine Substanz, die er Menthylchlorid nannte. Er versuchte damit, die gewöhnlichen Wechselersetzungen der Alkylchloride zu bewirken, jedoch ohne Erfolg; insbesondere liefert die Reaktion mit Mentholnatron nur Menthen und keine Verbindung, die etwa dem Äthyl oxyd analog gewesen wäre. Da der Vf. die große Leichtigkeit kannte, mit welcher das Menthol ein Molekül Wasser verliert, um sich in Menthen zu verwandeln, so fragte er sich, ob es nicht vielleicht eben diese Reaktion sei, die zuerst unter dem Einflusse eines so energischen Reagenzes, wie konzentrierte Salzsäure, einträte, indem diese dabei als wasserentziehendes Mittel wirke, und sich dann mit dem entstandenen Menthen zu einem Körper verbinde, welcher mehr mit dem Terebenthylchlorhydrat, als mit den Alkylchloriden zu vergleichen wäre.

Um sich hiervon zu überzeugen, wurde zunächst konstatiert, daß das Menthen sich direkt mit einem Molekül Salzsäure verbinden kann. Diese Verbindung erfolgt leicht, wenn man eine ätherische Lösung von Menthen mit Salzsäuregas sättigt. Nach dem Abdampfen des Äthers und Waschen mit einer sehr verdünnten Lösung von Kaliumcarbonat und zuletzt mit Wasser erhielt man eine ölige, mit grün gesäumter Flamme brennende Flüssigkeit von schwachem Geruche, der an Geranium und an Terebenthenchlorhydrat erinnerte. Wie die von OPPENHEIM beschriebene Verbindung läßt sich auch diese Flüssigkeit nicht unzersetzt destillieren. Über Chlorcalcium getrocknet, gab sie 19,45 Chlor; die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{HCl}$  verlangt 20,34. Wegen der leichten Zersetzbarkeit der Substanz erscheint jene Zahl aber hinreichend genau; auch OPPENHEIM erhielt keine besser stimmenden Resultate.

Um den von OPPENHEIM angegebenen Versuchsbedingungen noch besser zu entsprechen, erhitze der Vf. das Menthen mit konzentrierter Salzsäure in einer geschlossenen Röhre auf 120° zehn Stunden lang. Auch unter diesen Umständen verbindet sich der Kohlenwasserstoff mit der Säure, aber man konnte niemals ein reines Produkt erhalten; der Chlorgehalt wurde nie höher als 16,7 p. c. gefunden; mit heißem Wasser verliert das Produkt seine Salzsäure unter Regenerierung des Menthens. Das nach den Angaben von OPPENHEIM bereitete Chlorid zersetzt sich in derselben Weise. Mit Silberoxyd in geschlossenen Röhren erhitzt, geben die beiden chlorierten Körper Essigsäure, Chlorsilber und einen Kohlenwasserstoff mit den Eigenschaften des Menthens. Niemals konnte die Gegenwart von Menthylacetat nachgewiesen werden.

Aus diesen Versuchen scheint dem Vf. zu folgen, daß das Menthylchlorid von OPPENHEIM und das Mentenchlorhydrat identisch sind. Ähnliches wurde bereits von KACHLER und SPITZER für das Borneolchlorid und das Camphenchlorhydrat nachgewiesen.

Das Menthen, dessen sich der Vf. bediente, war aus einem zur Verfügung stehenden Menthol dargestellt und lenkte die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ab. Es differierte also von den von WALTER, OPPENHEIM und MORIYA dargestellten, welche inaktiv waren. (C. r. 97. 323–24. [30.\*] Juli.)

J. Kachler und F. V. Spitzer, *Bildungsweise der isomeren Dibromcampher*. (Monatsh. f. Chem. 4. 480–86. Juni.)

J. Kachler und F. V. Spitzer, Über die *Einwirkung von Natrium auf Campher*. Die Einwirkung beider wurde in Petroleumäther bewirkt. Die dadurch entstandene Salzmasse löst sich in Wasser leicht auf, wobei etwas Campher abgeschieden wird. Die davon abfiltrirte, stark alkalisch reagierende Lösung giebt beim Versetzen mit einer Säure einen reichlichen, wenig gefärbten flockigen Niederschlag, der sich schließlich zu einer

gelblichen klebrigen Masse zusammenballt. Aus diesem Produkte konnten nun durch trockne Destillation oder fraktionierte Krystallisation zwei verschiedene Substanzen isoliert werden: a. Weiße, stark glänzende Blätter, die bei  $141^{\circ}\text{C}$ . (unkorr.) schmelzen, in Wasser unlöslich sind, in Alkohol und Äther sich jedoch leicht auflösen und nach den bisherigen Analysen die Zusammensetzung  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$  besitzen. c. Camphersäureanhydrid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ .

Die Vff. beabsichtigen, durch weitere Versuche die unter den angeführten Bedingungen eigentümliche Bildungsweise dieser sauerstoffreichen Körper aufzuklären und möchten sich nur durch diese vorläufige Mitteilung die Bearbeitung dieses Gegenstandes vorbehalten. (Monatsh. f. Chem. 4. 494–95.)

**J. Kachler und F. V. Spitzer, Verhalten der isomeren Dibromcampher gegen Salpetersäure.** Die Salpetersäure wirkt auf die beiden isomeren Dibromcampher verschieden ein. Während der  $\alpha$ -Dibromcampher dabei leicht die aus Campher entstehenden Säuren mit neun Kohlenstoffatomen und Bromdinitromethan liefert, wobei aber immer Produkte einer vollständigen Zersetzung, wie Kohlensäure, Bromwasserstoff etc. auftreten, entsteht aus dem  $\beta$ -Dibromcampher zunächst dessen Nitrosubstitutionsprodukt, das dann weiter durch die oxydierende Wirkung der Salpetersäure direkt in Kohlensäure, Bromwasserstoff etc. zerfällt.

Es wird eine weitere Aufgabe sein, die aus dem Campher entstehenden Säuren, speziell diejenigen mit neun Kohlenstoffatomen näher zu untersuchen, um dann im Zusammenhange mit den bereits erhaltenen Resultaten zu weiteren Anhaltspunkten bezüglich der Konstitution dieser Verbindungen zu gelangen. (Monatsh. f. Chem. 4. 554–68.)

**J. Kachler und F. V. Spitzer, Über Oxycampher aus  $\beta$ -Dibromcampher.** (Ztschr. physiol. Chem. 7. 643–51.)

**Camille Vincent und Léon Roux, Über zwei isomere Benzylnaphtaline.** Bekanntlich erhält man das Benzylnaphtalin,  $\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ , wenn man Naphtalin mit Benzylchlorid bei Gegenwart von Zinkstaub behandelt. Bei dieser Reaktion bildet sich aber von den zwei Kohlenwasserstoffen, welche den Stellungen  $\alpha$  und  $\beta$  des Naphtalins entsprechen, nur einer in beträchtlicher Menge; der andere Isomere ist bis jetzt der Beobachtung entgangen. Wendet man dagegen die Chloraluminiummethode von FRIEDEL und CRAFTS an, so bilden sich beide Isomere.

Um sie darzustellen, setzt man zu 160 g geschmolzenem Naphtalin 80 g Benzylchlorid und trägt in kleinen Portionen 6–8 g wasserfreies Chloraluminium ein. Es tritt bald eine sehr lebhaft Reaktion unter Entwicklung reichlicher Mengen von Salzsäure ein. Nach Beendigung derselben gießt man die Masse in Wasser, erhitzt dasselbe zum Sieden, um das Chloraluminium zu zerstören, läßt sie erstarren und unterwirft sie dann der Destillation. Das überschüssige Naphtalin geht zuerst über und von  $300^{\circ}$  an destilliert eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit erstarrt und die beiden isomeren Benzylnaphtaline, gemischt mit öligen Produkten, enthält. Man preßt aus und krystallisiert aus siedendem Alkohol um, indem man  $300\text{--}350\text{ g}$  Alkohol auf  $30\text{ g}$  des Kohlenwasserstoffes anwendet.

Der Versuch läßt sich auch so leiten, daß man auch schließlich den einen oder anderen Kohlenwasserstoff erhält. Um das  $\alpha$ -Benzylnaphtalin zu erhalten, erhitzt man das Gemenge von Naphtalin und Benzylchlorid nur auf  $80\text{--}90^{\circ}$  und unterbricht die Reaktion nach zehn Minuten, indem man das Produkt in siedendes Wasser bringt. Hierauf destilliert man, läßt die Flüssigkeit erstarren und krystallisiert aus siedendem Alkohol um. Die Lösung erfüllt sich beim Erkalten mit fein verfilzten Krystallblättchen. Diese werden über Schwefelsäure getrocknet, zwischen den Fingern zerquetscht und durch ein Drahtsieb gerieben. Das  $\alpha$ -Benzylnaphtalin, welches aus einzelnen Blättchen besteht, geht durch das Sieb und nach zwei bis drei Krystallisationen aus Alkohol erhält man es vollkommen rein. Das  $\beta$ -Benzylnaphtalin bleibt auf dem Sieb und wird für sich gereinigt.

Man kann bei dieser Operation das Chloraluminium auch vorteilhaft durch Chlorzink ersetzen. Zu diesem Zwecke erhitzt man das Gemenge von Naphtalin und Benzylchlorid  $1\frac{1}{2}$  Stunde lang auf  $150^{\circ}$  und fügt dann in kleiner Menge etwa 20 Gewichtsprocente des angewendeten Naphtalins von Chlorzink hinzu. Man dekantiert die Reaktionsprodukte, bevor sie erstarren, um sie von dem Chlorzink zu trennen und destilliert unmittelbar danach, ohne zuvor mit Wasser zu behandeln. Dann krystallisiert man aus Alkohol um und reinigt, wie oben angegeben.

Unter diesen Bedingungen erhält man das  $\alpha$ -Benzylnaphtalin in Form glänzender, farbloser, anscheinend orthorhombischer Blättchen, welche sehr lebhaft auf das polarisierte Licht wirken. Eine Messung der Krystallblättchen war nicht möglich, doch erhielten die Vff. den Kohlenwasserstoff aus anderen Lösungsmitteln in reichlicher Menge in Form von klinorhombischen Prismen. Derselbe ist sehr leicht löslich in Benzin, Chloroform, Äther, siedendem Alkohol etc., bedarf aber bei  $15^{\circ}$  60 Teile gewöhnlichen Alkohol zur

**Lösung.** Er schmilzt bei 59° und destilliert unverändert bei 345°; spezifisches Gewicht 1,165 bei 0°.

Um das  $\beta$ -Benzyl-naphtalin zu erhalten, muß man das genannte Gemenge eine Stunde lang auf 160° erhitzen und von Zeit zu Zeit Aluminiumchlorid in sehr kleiner Menge zufügen. Nach der Behandlung mit Wasser destilliert man und krystallisiert aus siedendem Alkohol um. Beim Abkühlen scheidet sich eine ölige Schicht von überschmolzenem Benzyl-naphtalin ab. Man dekantiert den Alkohol und erhält durch Abdampfen dieser Lösung das  $\beta$ -Benzyl-naphtalin in Form von voluminösen klinorhombischen Oktaedern. Der ölige Teil krystallisiert nach längerer Zeit; er wird mit Fließpapier abgepresst und in derselben Weise behandelt. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das  $\beta$ -Benzyl-naphtalin rein. Durch die successiven Krystallisationen verwandeln sich die Oktaeder ein wenig, und man erhält schließlich den Kohlenwasserstoff in Form klinorhombischer Prismen mit Oktaederspitzen. Der Winkel dieser Prismen ist 68° 12'; sie reagieren auf das polarisierte Licht. Dieser Kohlenwasserstoff ist sehr löslich in Benzin, Chloroform, siedendem Alkohol etc., bei 15° aber verlangt er zur Lösung 44 Tle. Alkohol. Er schmilzt bei 55–55,5° und destilliert unersetzt bei 345°, wie das  $\alpha$ -Benzyl-naphtalin; sein spez. Gewicht ist 1,176 bei 0°. Mit Chlorzink erhält man nur sehr geringe Mengen  $\beta$ -Benzyl-naphtalin.

Zugleich mit den beiden isomeren Benzyl-naphtalinen bilden sich bei Anwendung von Chloraluminium beträchtliche Mengen von *Dinaphtyl*. Nicht so bei Anwendung von Chlorzink, welches auf das Naphtalin, selbst bei dessen Siedepunkt, keine Einwirkung zu üben scheint.

Um die Stellung des Naphtalins in diesen beiden Benzyl-naphtalinen zu erforschen, wurden die Kohlenwasserstoffe der Oxydation unterworfen und hierbei die beiden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylphenylketone  $C_{10}H_7-CO-C_6H_5$ , deren Konstitution bekannt ist, erhalten. Um diese Oxydation auszuführen, braucht man nur 10 g Benzyl-naphtalin mit 100 g Salpetersäure in 200 g Wasser 28 Stunden lang am Rückflußkühler zu erhitzen. Die Kohlenwasserstoffe werden hierdurch vollständig in die Ketone umgewandelt; mit  $\alpha$ -Benzyl-naphtalin erhält man das bei 75,0° schmelzende  $\alpha$ -Naphtylphenylketon und mit  $\beta$ -Benzyl-naphtalin das bei 81,5° schmelzende  $\beta$ -Naphtylphenylketon. Mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure bildet sich Benzoesäure, indem die Naphtylgruppe vollständig verbrannt wird. Durch Chromsäure in Essigsäurelösung scheint das Benzyl-naphtalin vollständig verbrannt zu werden, selbst wenn man bei niedriger Temperatur arbeitet. (Bull. Par. 40. 163–66. 5. Sept.)

**Matthew Hay, Ein neues Alkaloid in Cannabis indica.** Man hat das wirkende Prinzip im indischen Hanf, das Cannabin, bisher für einen harzartigen Körper gehalten. Als sodann im Jahre 1876 PREOBRASCHENSKY in einer von ihm selbst aus China mitgebrachten Probe von Haschisch ein flüchtiges Alkaloid entdeckt haben wollte, behauptete DRAGENDORFF (1877), daß die Droge mit Tabak verunreinigt gewesen sei. Im J. 1881 behaupteten jedoch L. SIEBOLD und BRADBURY auf der British Pharm. Conference, daß der türkische Hanf dennoch ein flüchtiges Alkaloid enthielte, und zwar hatten sie aus zehn Pfund Kraut zwei Grains Alkaloid erhalten. Sie gaben diesem Körper den Namen Cannabin und sprachen die Vermutung aus, daß die Pflanze mehrere Alkaloide enthalte. Nunmehr hat sich der Vf. mit der chemischen Untersuchung der Droge beschäftigt, und es ist demselben gelungen, ein in farblosen Nadeln krystallisierendes, leicht in Wasser, auch in Alkohol, schwerer in Äther und Chloroform lösliches Alkaloid aus demselben zu erhalten. Er verfuhr dabei wie folgt:

Ein wässriger Aufguß der gepulverten Droge wurde mit Bleiessig gefällt, das Filtrat mit Ammoniak versetzt, der Niederschlag abfiltriert, das mit Schwefelsäure angesäuerte Filtrat mit Phosphorwolframsäure gefällt. Der Niederschlag wurde abgepresst und mit Atzbarytlösung geschüttelt, um die Alkaloide in Freiheit zu setzen. Durch das Filtrat wurde Kohlensäure geleitet, um überschüssigen Baryt auszufällen. Das Filtrat wurde zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Schwefelsäure versetzt und mit Alkohol behandelt. Hierbei ging ein Teil der Alkaloide in Lösung, ein anderer Teil nicht. Dasjenige Alkaloid, welches in Lösung ging, wurde zunächst in die salzsaure Verbindung übergeführt, durch Behandeln mit Atzbaryt, Entfernung überschüssigen Baryts mittels Kohlensäure, Neutralisieren des Filtrates mittels Salzsäure und Eindampfen. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen, die Lösung konzentriert, mit kohlensaurem Natron und Äther wiederholt geschüttelt, die ätherische Lösung freiwilliger Verdunstung überlassen. Das so erhaltene Alkaloid, Fröschchen in die Haut gespritzt, bewirkt Tetanus und verhält sich überhaupt physiologisch dem Strychnin ganz ähnlich. Die wässrige Lösung wurde durch die bekannten Generalreagenzien gefällt, indessen konnte eine charakteristische Reaktion mit Dichromat und Schwefelsäure nicht erhalten werden.

Eine Elementaranalyse konnte ebenfalls nicht gemacht werden, weil, obgleich 1 kg

des trocknen Krautes in Arbeit genommen, doch nur eine so kleine Menge des Alkaloids erhalten worden war, daß sie für die Analyse nicht ausreichte. Der Vf. nennt dieses Alkaloid *Tetano-Cannabin*, behält sich aber eingehendere Mitteilungen über dieses Alkaloid speziell, sowie über die übrigen Alkaloide, welche zu studieren er im Begriffe ist, vor. (Pharm. Journ. and Trans. 1883. Juni; Pharm. Centralh. 24. 408—9.)

### Kleine Mitteilungen.

**Fabrikation von Schwefelsäure von der Manufacture de Javel in Paris (E. P.).** Der Erfinder findet einen großen Vorteil darin, die Stickstoff-Sauerstoffverbindungen nicht in die erste Bleikammer allein, sondern zu geringen Theilen auch in die folgenden Kammern und in den GAY-LUSSAC-Turm einzuführen. Werden die nitrosen Verbindungen nur in die erste Kammer gebracht, so kann die Temperatur sich hier so erhöhen, daß eine Reduktion zu Stickoxyd, selbst zu Stickstoff eintritt, während in den folgenden Kammern die Temperaturen zu niedrig für die Schwefelsäurebildung sein können. Infolge der Anwendung von Schwefelsäure, welche etwas Nitrose enthält, für den GAY-LUSSAC sollen aus diesem weder nitrose Dämpfe noch schweflige Säure entweichen. (Chem. Ind. 8. 158.)

**Fabrikation von Ammoniak soda, von THEOPHILE SCHLÖSING (E. P.).** Wie Vf. früher angegeben hat, soll zur Bereitung des Ammoniumdicarbonats eine Ammoniakflüssigkeit angewendet werden, welche wenigstens 100 g Alkali im Liter enthält. Nach Behandlung derselben mit Kohlensäure und Abschneidung der Ammoniumcarbonatkrystalle bleibt eine Mutterlange, welche Ammoniak und Kohlensäure nahezu im Verhältnis des neutralen Carbonats enthält. Diese Flüssigkeit wird mit Ammoniak gesättigt und wieder mit Kohlensäure behandelt, macht also einen Kreislauf in der Fabrikation. Bei der Absorption der Kohlensäure tritt eine Temperaturerhöhung ein, infolge dessen weniger Kohlensäure aufgenommen und viel Dikarbonat in Lösung gehalten wird. Die Kühlung durch kaltes Wasser, welches über den Absorptionsapparat fließt, ist nur unvollkommen. SCHL. hat nun festgestellt, daß eine Lösung des neutralen Ammoniumcarbonats welche im Liter wenigstens 100 g Alkali enthält, bei einer Temperatur von 45 bis 50° C. 15 p. c. Ammoniumdikarbonat auflösen vermag, welches beim Erkalten auskristallisiert. Bei dieser Temperatur kann dieselbe aber nicht mehr die verdünnte Kohlensäure aus Kalköfen absorbieren, sondern nur ein reiches Kohlensäuregas. Bei der Destillation verliert diese Flüssigkeit weit mehr Kohlensäure als Ammoniak, vorausgesetzt, daß die Dämpfe, welche die Destillationskolonne verlassen, nicht wärmer als 70° sind.

Die nach der Filtration des Ammoniumdikarbonats bleibende Mutterlange wird nun der methodischen Destillation unterworfen. Die zurückbleibende ammoniakalische Flüssigkeit wird nach dem Abkühlen mit Ammoniak gesättigt und mit verdünnter Kohlensäure (aus Kalköfen) behandelt, wobei nicht gekühlt wird; das Dikarbonat bleibt also in Lösung. In einem anderen Apparat wird die Flüssigkeit mit den Destillationsprodukten, Kohlensäure nebst Ammoniak und Wasserdampf, behandelt, wobei die Temperatur bis auf 50° steigt. Bei der Abkühlung, welche in einer Reihe von mit Rührwerk und Kühlmantel versehenen Cylindern stattfindet, fällt das Ammoniumdikarbonat aus. Die Mutterlange kommt wieder in den Destillationsapparat etc. (Chem. Ind. 6. 158—59.)

**Lanolin, eine Verbindung von Wollfett und Wasser, von OTTO BRAUN (D. P.).** Wollfett vereinigt sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser zu einer salbenartigen Substanz (Lanolin), welche sich bei gewöhnlicher Temperatur wie eine homogene Masse verhält, beim Erhitzen oder Kochen mit Wasser aber in Wollfett und Wasser zerfällt. In dieser Form ist das Wollfett in dem Wollwaschwasser suspendiert. Es wird nach diesem Verfahren gewonnen, indem man das Wollwaschwasser einer Zentrifuge kontinuierlich zuführt, welche das Rohlanolin und den Schmutz in getrenntem Zustande zurückbehält und das gereinigte Seifenwasser kontinuierlich abfließen läßt. Das so erhaltene Rohlanolin wird mit Wasser geknetet und dann mit Wasser erhitzt, wobei man das Wollfett abschöpft. Dieses Wollfett wird längere Zeit mit Wasser durchgeknetet, wobei es sich in weißes, salbenartiges Lanolin verwandelt. Käufliches Wollfett giebt mit Wasser, kohlensaurem Natron, Natronhydrat, Seife etc. eine Milch, aus der Lanolin wie oben gewonnen werden kann. (Chem. Ind. 6. 171.)

**Prüfung des Chininum hydrobromatum, von W. GRÜNING.** Als Hauptverfälschungsmittel hierzu dient gewöhnlich Cinchoninhydrochlorat. Ein Fälschkat aus Cinchoninditartrat und Hydrobromat war derartig grob angefertigt, daß man die beiden sehr verschiedenen Formen der

Krystalle darin schon mit bloßem Auge erkennen konnte. Zur Untersuchung auf die anderen Alkaloide der Chinarinde hat Vf. die bekannte KERNER'sche Methode für Chininsulfat und -hydrochlorat modifiziert für das Hydrobromat in Anwendung gebracht. Als Vergleichsmaterial diente ein folgendermaßen dargestelltes Präparat:

Ein Chininsulfat, welches kaum Spuren anderer Alkaloide enthielt, wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, durch Natriumkarbonat gefällt und der Niederschlag solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis in dem zuletzt durchgehenden Waschwasser Chlorbarium keine Trübung mehr erzeugte. Darauf wurde in einer Probe des feuchten Niederschlages durch Trockenbestimmung der Gehalt an reinem Chinin ermittelt und das Ganze in die äquivalente Menge kochender 2,5-prozentiger reiner Bromwasserstoffsäure eingetragen, worin es sich nach fortgesetztem Erwärmen auf dem Wasserbade in kurzer Zeit löste. Die schwach alkalisch reagierende Flüssigkeit schied nach dem Erkalten die größte Menge des Salzes in schönen weißen Nadeln ab, welche gesondert von der zweiten Krystallisation über Schwefelsäure und Kalk getrocknet wurden. Bei seinen Versuchen hat Vf. als Vergleichsobjekt nur das bei der ersten Krystallisation erhaltene Salz angewandt. 0,5 g Chininhydrobromat werden unter öfterem Umschütteln 15 Minuten mit 10 ccm destilliertem Wasser bei 15° C. behandelt, darauf wird filtriert und 5 ccm des Filtrates mit Wasser zu 50 ccm verdünnt. Es müssen 5 ccm officinellen 10-prozentigen Ammoniaks eine vollständig klare Flüssigkeit geben. Kontrollversuche, welche an einem Gemenge des in obiger Weise erhaltenen Präparates mit Cinchoninhydrobromat und -hydrochlorat angestellt wurden, ließen einen Zusatz von 3 p. c. dieser Salze noch deutlich nachweisen.

Außer der Untersuchung auf fremde Chinaalkaloide dürfte nur diejenige auf Hydrochlorat noch Schwierigkeiten darbieten. Sie ist indessen von geringerer Bedeutung, da eine betrügerische Beimengung der Hydrochlorate anderer Chinaalkaloide durch den Nachweis dieser das Präparat schon unbrauchbar erscheinen lassen, das höhere Äquivalentgewicht der Bromwasserstoffsäure jedoch eine Verfälschung mit Chininhydrochlorat unvorteilhaft macht. Selbst geringe Mengen Hydrochlorat lassen sich auf folgende Weise nachweisen: Man löst etwa  $\frac{1}{2}$  g des zu prüfenden Salzes in 10 ccm absolutem Alkohol, fügt etwa  $\frac{1}{4}$  g chlorfreies Bariumhydroxyd hinzu, schüttelt durch, filtriert und wäscht solange mit 93-grädigem Alkohol nach, bis in der durchlaufenden Flüssigkeit Silbernitrat keine Trübung mehr erzeugt. Der Filtrierinhalt wird darauf in einem geringen Überschuß Salpetersäure gelöst und mittels Silbernitrat auf Chlor geprüft. Leider ist diese Prüfung etwas zeitraubend, da erstens auch das Bariumbromid in Alkohol nicht ganz leicht löslich ist, wodurch ein langes Auswaschen erforderlich wird, zweitens sich die Flüssigkeit nur sehr langsam filtrieren läßt, da wahrscheinlich das sich durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft bildende Bariumkarbonat die Poren des Filters verstopft. Immerhin glaubt Vf., diese Prüfungsmethode empfehlen zu dürfen, da sie einfacher und leichter ausführbar ist als die quantitative Bestimmung des Chlors und Broms durch indirekte Analyse mittels Silberalk., bei welcher außerdem eine verhältnismäßig große Menge des teuren Materials in Arbeit genommen werden müßte. (Pharm. Ztschr. f. Rußl. 22. 409—11.)

**Taschenbuch für Chemiker und Hüttenleute.** Herausgegeben von dem Verein „Hütte“. Dies Werk verdankt seine Entstehung dem in dem Verein Hütte (Berlin) aufgetauchten Wunsche, für die Chemie und das Hüttenfach ein ähnliches Nachschlagebuch zu besitzen, wie das bekannte Taschenbuch für Ingenieure. Die zu seiner Bearbeitung gewählte Kommission hat sich von denselben Prinzipien leiten lassen, welche beim letztgenannten Werk maßgebend waren. Der Inhalt ist ein außerordentlich reichhaltiger.

I. *Mathematik.* Tabellen; Algebra und Analysis; Goniometrie und Trigonometrie; Geometrie. — II. *Mechanik.* Phoronomie; Statik fester Körper; Dynamik fester Körper; Statik und Dynamik der tropfbarflüssigen Körper; Statik und Dynamik der Luft. — III. *Physik.* Physik und Physikalische Tabellen; Optik; Wärme. — IV. *Chemie.* Das periodische Gesetz der Elemente; Atomgewichte etc.; Grundgesetze der Chemie; Molekulargewicht und prozentische Zusammensetzung der Verbindungen; Anfertigung und Prüfung der Reagenzien; Verhalten der Körper gegen Reagenzien auf nassem Wege; Qualitative Analyse; Löthrohrtabellen; Titrieranalyse; Tabelle zur Berechnung quantitativer Analysen; Organische Elementaranalyse; Spektralanalyse; Mineralogische Tabellen. — V. *Chemische Technologie.* Produkte der chemischen Industrie; Technik des Glases und der Thonwaren; Technik der Pflanzenstoffe; Technik der Tierstoffe; Gasfabrikation; Färberei. — VI. *Hüttenkunde.* Feuerfeste Materialien; Brennstoffe; Verkokung; Feuerungsanlagen; Untersuchung der Generator- und Verbrennungsgase; Aufbereitung; Verhüttung der Erze; Legierungen. — *Anhang.* Tabellen und gesetzliche Bestimmungen. Gewichtstabellen; Lehren für Draht, Blech und Bandisen; Physikalische und Tragfähigkeitstabellen; Maßstabellen; Gesetzliche Bestimmungen über den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen. Patentwesen; Das deutsche Haftpflichtgesetz; Gewerbeordnung für das deutsche Reich; Deutsche und preussische Dampfkesselgesetze; Maß- und Gewichtsordnung für das deutsche Reich. (Berlin, Verlag von ERNST und KORN.)

**Prüfung des Insektenpulvers.** Bekanntlich kommt das Insektenpulver vielfach verfälscht in den Handel. Durch die Verfälschungsmittel zielt man auf höheres Gewicht und schönere Farbe ab und bezweckt dieses durch Bleichromat (Chromgelb), Curcuma und Gelbholz. Die mineralischen Beimengungen (Bleichromat etc.) verraten sich durch die Beschaffenheit der Asche, deren normale Menge 6—7 p. c. ausmacht. Zur Ermittlung der beiden anderen angeführten Beimischungen drückt man eine Schicht des fraglichen Insektenpulvers auf Filtrierpapier breit aus und befeuchtet tropfenweise mit Chloroform. Wenn der hierdurch entstandene Fleck einen größeren Umfang angenommen hat, so läßt man trocknen und entfernt das Pulver. Der trockne Fleck, mit Salpetersäure betupft, erscheint bei echtem Insektenpulver blaugrün, bei Gegenwart von Curcuma rotbraun; Schwefelsäure färbt den Fleck von echtem Pulver bräunlich, bei Gegenwart von Curcuma tief braun; dasselbe Verhalten zeigt Pottaschelösung. Das schärfste Reagens für den Curcumafleck ist Borsäure mit einem Tropfen Salzsäure. Gelbholz scheint an Chloroform nichts abzugeben, wohl aber an Alkohol. Der Alkoholfleck wird durch Salpetersäure deutlich braun gefärbt; Schwefelsäure oder Pottaschelösung wirken wenig auf ihn ein. Wird ein mit Gelbholz gemischtes Pulver mit Zink und Schwefelsäure in Wasser gekocht, so geht die ursprünglich gelbe Farbe der Lösung in ein leichtes Rot über infolge der Umwandlung der Moringersäure in Phloroglucin und Machromin. Blauschwarze Färbung geben auf Zusatz von Eisenlösung beide Flecke, sowohl der des echten Pulvers als der des Gelbholzes. (Pharm. Journ. and Trans. 1883. Mai; Pharm. Centralh. 24. 283.)

**Nachweis von Aloe,** von KLUNGE. Der Vf. giebt eine neue Reaktion auf Aloin an, die er *Cupraloinreaktion* nennt. Man ruft sie hervor, indem man eine wässrige Aloelösung so weit verdünnt, bis sie fast farblos erscheint, worauf man etwas Kupfersulfat- oder Kupferchloridlösung hinzuthut. Die Flüssigkeit wird mehr oder weniger gelb. Diesem geschehen, so giebt man Kochsalzlösung oder Bromkalium und etwas Alkohol hinzu. Jetzt entsteht eine intensiv rote oder bei sehr verdünnten Lösungen rosaviolette Farbe. Auch ohne Alkoholzusatz tritt die Reaktion ein, wenn man die Probe schwach erwärmt. Mit allen Aloesorten konnte diese Reaktion erhalten werden, und zwar nicht nur mit den direkt bereiteten wässrigen Lösungen, sondern auch mit den aus den Ausschüttelungen mit Amylalkohol erhaltenen, die  $\frac{1}{10000}$  Aloin oder z. B.  $\frac{1}{5000}$  Barbadosaloe enthalten, liefern sehr deutlich die Reaktion. (Schweiz. Wochenschr. für Pharm. 1883. Nr. 2.)

**Neues Nicketextraktionsverfahren,** von J. S. PRAT und J. P. LAROCHE. Die Vff. bringen das gepulverte Nickelerz in ein Bad von konzentrierter Schwefelsäure von 56—66° B. und schütteln die Mischung, die sich nach zwei oder drei Minuten erhitzt und verdickt. Es tritt eine rasche und kräftige Reaktion ein, die Temperatur wächst, und nach einer halben Stunde nimmt die Mischung eine grünlliche Färbung an und wird fest. Das das Metall in löslicher Form enthaltende Produkt wird in siedendem Wasser aufgelöst und Oxalsäure zugefügt, wodurch sich, bei fortgesetztem Kochen, das Nickelsulfat in Oxalat verwandelt, das als unlösliche Masse ausfällt. Diese bekannten Reaktionen werden nicht als neue Entdeckungen in Anspruch genommen, wohl aber die Behandlung des Nickeloxalates. Die Oxalsäure wird nämlich dadurch regeneriert, daß kaustisches Natron dem Präcipitate beigelegt und die Mischung erhitzt wird; es bildet sich Nickeloxyd und oxalsaures Natron, woraus die Oxalsäure auf bekannte Weise gewonnen werden kann. (Eng. and Min. Journ.; Österr. Ztschr. 31. 377.)

**Über die Oleomargarinindustrie in den Vereinigten Staaten,** von M. KEIL. Der Hauptsitz der Fabrikation ist New-York, wo die Commercial Manufacturing Company jede Woche 300 000 Pfd. Rinderfett zu Oleomargarin verarbeitet. Das Gesamtquantum des jährlich von New-York ausgeführten Oleomargarins wird auf acht Millionen Pfd. geschätzt. Ein Teil des Oleomargarins wird schon in New-York zu fertiger Kunstbutter verarbeitet, ein anderer Teil geht nach Holland, wo er durch Vermischen mit Milch und anderen Ingredienzien und nachfolgendes Buttern im Butterfasse in eine der Butter äußerst ähnliche Masse verwandelt wird. Nach Großbritannien kommt das Produkt anscheinend nur im fertigen Zustande, und zwar in ganz ähnlicher Verpackung wie Butter, unter dem Namen Butterfett, Butterine oder „Boesch“. Ein Teil davon wird ohne Zweifel auch als wirkliche Butter eingeführt. Über die Zuträglichkeit des Oleomargarins als Nahrungsmittel gehen die Ansichten noch weit auseinander; ein wie gutes Nahrungsmittel dasselbe aber auch sein möge, so sollte es unter allen Umständen von echter Butter in deutlicher Weise durch die Bezeichnung unterschieden werden. Oleomargarin ist ein Kunstprodukt, sein Verkauf als Butter ist eine klare Fälschung, und es steht zu hoffen, daß dieser Artikel eine energische Wachsamkeit der Lokalbehörden und der öffentlichen Chemiker wachrufen wird. Je mehr die Kunstbutter dem echten Produkte gleicht, desto mehr sollte darauf bestanden werden, daß das Kunsterzeugnis demjenigen Publikum, welches das Naturprodukt vorzieht und dafür bezahlt, nicht untergeschoben wird. (Ind.-Bl. 20. 213.)



**Oxydieren von Silbergegenständen**, von A. WAGNER. Das sogen. oxydierte Silber ist Silber, welches mit einem mehr oder minder starken Überzuge von Schwefelsilber versehen ist. Will man einen Silbergegenstand ganz mit Schwefelsilber überziehen, so befreit man ihn mit Natronlauge vollkommen von Fett und Staub und taucht ihn in eine Lösung von Schwefelleber. Der entstehende Überzug haftet um so fester, je langsamer ersich bildet, weshalb es sich empfiehlt, eine sehr verdünnte Lösung von Schwefelleber anzuwenden und Erwärmung zu vermeiden. Einen viel fester haftenden Überzug erhält man, wenn man das Silber längere Zeit der Einwirkung von feuchtem Schwefelwasserstoffgas aussetzt. Der aus dem Bade genommene Gegenstand wird schnell mit Wasser abgespült und getrocknet, er muß gleichmäßig grau gefärbt aussehen. Auf der grauen Fläche kann man Verzierungen ausführen, indem man entweder mittels eines Grabstichels die Schwefelsilberschicht stellenweise entfernt, oder indem man auf derselben mit in Salpetersäure getauchten Gänsefedern zeichnet. Hierbei wird das Schwefelsilber an den betreffenden Stellen zu schwefelsaurem Silber oxydiert, welches man durch Kochen mit Wasser entfernt. Schärfere Zeichnungen erhält man, wenn man den Silbergegenstand an den Stellen, die blank bleiben sollen, mit Asphaltlack überzieht, ihn dann in das Schwefelleberbad taucht und nach beendeter Einwirkung den Asphaltlack durch Benzol auflöst. Auch kann man sehr scharfe Zeichnungen auf Silber ausführen, indem man darauf mit einer höchst konzentrierten, mit Gummi verdickten Schwefelleberlösung schreibt, den Gegenstand 24 Stunden sich selbst überläßt und dann erwärmt, bis der Gummi sich beim Klopfen ablöst. Auf reinem Silber erhält man durch Schwefelleber einen schön blaugrauen bis schwarzen Ton; enthält die Legierung viel Kupfer, so wird der Ton ein anderer, mehr ins Schwarze neigender. Einen sehr dunklen, sammet-schwarzen Überzug bewirkt man, indem man den Gegenstand, bevor er in das Schwefelleberbad kommt, in eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul taucht. (Neueste Erfindungen; Metallarbeiter; Ind.-Bl. 20. 213.)

**Anwendung der flüssigen Kohlensäure**, von KUNHEIM und Co. Als wesentliche Vorteile der flüssigen Kohlensäure für industrielle Verwendung werden angegeben:

1. Daß das Gas einen außerordentlich kleinen Raum einnimmt, so daß in kleinen Behältern sehr große Gasmassen angesammelt und versandt werden können, und man der unbequemen Notwendigkeit überhoben ist, die Gase am Orte und zur Zeit ihrer Verwendung herzustellen. So versendet jetzt die Firma KUNHEIM und Co. in schmiedeeisernen Flaschen von 10 l Inhalt 8 kg flüssige Kohlensäure, welche mehr als 4000 l oder 4 cbm kohlen-saures Gas von gewöhnlicher Dichtigkeit repräsentiert.

2. Daß in der Flüssigkeit in bequemer Weise ein bedeutendes Quantum von Kraft aufgespeichert, leicht transportiert und an beliebiger Stelle willkürlich zur Verrichtung mechanischer Arbeit benutzt werden kann. Durch bloßes Drehen eines Ventils an dem Reservoir kann die aufgespeicherte Kraft leicht und sicher zur Verwendung gebracht werden.

3. Daß das verflüssigte Gas beim Übergange aus dem flüssigen Zustande in den gasförmigen beim Ausströmen aus dem Behälter Kälte erzeugt.

Als derzeitige Verwendungen der flüssigen Kohlensäure, größtenteils nach dem Systeme RAYDT-KUNHEIM, werden in der Schrift folgende näher erläutert: beim Bierauschank, Fabrikation kohlen-saurer Getränke, Herstellung dichten Metallgusses, Verwendung bei Feuerlöschapparaten in von der Maschinenfabrik Deutschland in Dortmund konstruierten Kohlensäure-Druckspritzen, Feuerlöcher nach Patent RAYDT, Druckmittel für Dampffeuerspritzen während der Zeit des Anheizens nach dem Verfahren des Majors WITTE, zur Schiffshebung.

Am vorteilhaftesten sind solche Anwendungen der verflüssigten Gase, bei welchen sowohl das Gas selbst, als auch die in dem flüssigen Zustande aufgespeicherte Kraft und die bei der Expansion erzeugte Kälte ausgenutzt werden, wie dieses in erster Linie bei der Bierpression und in zweiter bei der Fabrikation kohlen-saurer Getränke geschieht.

Die Herstellung dichter Metallgüsse nach KRUPP's Verfahren mit flüssiger Kohlensäure hat sich aufs beste bewährt. Die Form wird nach dem Gießen dicht geschlossen und aus einem in einem Wasserbade erwärmten Behälter durch Aufdrehen des Ventils die Flüssigkeit in die Form oberhalb des flüssigen Metalles geleitet, wobei der Druck des Gases von hoher Spannung solange ausgeübt wird, bis im Gusse keine Neigung zur Bildung von Hohlräumen mehr vorhanden ist, was auf einfache, bequeme und sichere Weise gelingt. Die Untersuchungen, wie weit sich durch Erwärmen der flüssigen Kohlensäure der Druck nötigenfalls steigern läßt, haben ergeben, daß nach Überschreitung des sogen. kritischen Punktes, der bei etwa 29° liegt, die Drucksteigerung wesentlich durch den Grad der Füllung der Behälter bedingt wird, während dieses unterhalb der genannten Temperatur nicht der Fall ist, sobald überhaupt flüssige Kohlensäure in der Flasche vorhanden war. Bei vollständig gefülltem Behälter ergab sich bei einer Temperatur von 200° der kolossale Druck von 1200 Atm. F. A. KRUPP in Essen wendet das Produkt vorzugsweise zum Pressen von Stahlgüssen, ARTHUR KRUPP in Berndorf bei Wien zur Herstellung dichter Güsse aus Neusilber an. Auch hat KRUPP, wie bekannt, die flüssige Kohlensäure angewandt, um Ringe von dienstunfähigen Kanonen durch Abkühlung der Geschützrohre zu entfernen.

RAYDT in Hannover ist es gelungen, die Anfertigung und Anwendung der flüssigen Kohlensäure im großen zu ermöglichen; die Herstellung im großen geschieht für eigenen Bedarf durch FR. KRUPP in Essen und durch KUNHEIM und Co. in Berlin, die Anfertigung der betreffenden Apparate zum Feuerlöschern hat die Maschinenfabrik Deutschland in Dortmund übernommen, wie bemerkt.

Die Flaschen für die von KUNHEIM und Co. gelieferte flüssige Kohlensäure bestehen aus einer starken geschweißten, schmiedeeisernen Röhre, in welche an beiden Enden dicke Bodenplatten, nach außen sich konisch verjüngend, eingeschweißt sind. Die obere Platte enthält das Ventil aus Rotguß. Die Flaschen werden unter amtlicher Kontrolle vor dem Gebrauche einem Probedrucke von 250 Atm. unterworfen, während die flüssige Kohlensäure bei 0° nur einen Druck von 36 Atm., bei 30° von 74 Atm. ausübt, so daß Verwendung und Transport solcher Flaschen auf Eisenbahnen ungefährlich ist. (Die flüssige Kohlensäure und ihre Verwend., Berlin 1883.)

**Inhalt:** Arth, G., Manthylchlorid 665. — Beckurts, H., Nachw. von Phosphor 660. — Boillot, A., Verbindungswärme zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff 657. — Braun, O., Lanolin 668. — Colson, A., Neues Glycerin 663. — Dufert, F. W., Perjodide 663. — Ettli, C., Geschichte der Elchenrindegerbsäuren 668. — Godefroy, Vereinigte Wirkung von Kallumdichromat und Halogenen auf organ. Subst. 658. — Grünig, W., Prüfung von Chininum hydrobromatum 668. — Hay, M., Neues Alkaloid in Cammabits indica 667. — Hentschel, W., Darstell. von asymmetr. Diphenylharzstoff und Triphenylguanidin 668. — Kachler, J., und F. A. Spitzer, Bildungsweise der isomeren Dibromcampher 665; Einw. von Natrium auf Campher 665; Verh. der isomeren Dibromcampher gegen Salpetersäure 666; Oxycampher aus  $\beta$ -Dibromcampher 666. — Kell, M., Oleomargarin in den Ver. Staat. 670. — Klunge, Nachw. von Aloe 670. — Kolbe, H., Chem. Konstit. des Acetylsäure und der Acetylsäure 665. — Kunheim und Co., Anwend. der flüss. Kohlensäure. 671. — Lachowicz, Br., Ein Beitrag zur chem. Statik 668. — Levat, Alkohol aus Melomensaft 662. — Prat, J. S., und J. P. Laroche, Neues Nickerextraktionsverf. 670. — Prüfung des Insektenpulvers 670. — Salomon, F., Die Stärke und ihre Verwandel. 662. — Schaaf, W., Krystallisationsverhältnisse des Melassesuckers 662. — Schlösing, Th., Fabrikation von Ammoniak soda 668. — Schulze, E., und E. Bosshard, Glutamin 661. — Schwefelsäurefabrikation 668. — Taschenbuch für Chemiker und Hüttenleute 669. — Vincent, C., und L. Roux, Zwei Isomere Benzylisophtalline 666. — Wagner, A., Oxydieren von Silbergegenständen 671. — Wheeler, C. G., Durchgang von Gasen durch Flüssigk. 657. — Wurtz, Ad.,  $\beta$ -Butyglykol 660. — Young, S., Nachw. von Gallensäure 662.

## ANZEIGEN.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg  
und Leipzig.

Soeben wurde vollständig:

### General-Register

zum

### Chemischen Centralblatt

III. Folge. I.—XII. Jahrgang.

(1870—1881.)

Bearbeitet von

Prof. Dr. Rud. Arendt,

Redakteur des Chemischen Centralblattes.

Lex. 8. Preis 30 Mark.

Dieses General-Register, eines der größten Registerwerke, welches auf dem Gebiete der Chemie in neuester Zeit publiziert wurde, umfaßt im ganzen über 80000 Artikel und besteht aus einem vollständigen Autoren- und Sach-Register über alle im Chemischen Centralblatt während der Jahre 1870—1881 abgedruckten Berichte und Notizen.

Soeben ist im Verlage von Orell-  
Füssli & Co. in Zürich erschienen:

Die 4. verbesserte und beträchtlich  
vermehrte Auflage von:

### Osc. Dietsch's Nahrungs- Mittel und Getränke,

deren Verunreinigung u. Verfälschungen.

Praktischer Wegweiser zu deren Erkennung.

Nebst einem Anhang:

Untersuchung hausrätlicher Gegenstände  
in Bezug auf gesundheitsschädliche Stoffe  
oder Verfälschungen.

Preis 6 Mark.

Diese 4. Auflage ist eine so gründliche Umarbeitung des Buches, daß dieselbe gewissermaßen als ein ganz neues Werk aufgefahrt werden kann, welches auch den Besitzern der früheren Auflagen unentbehrlich sein wird.

Auf die Umarbeitung hat der Verfasser mehrere Monate verwenden müssen, so daß das Buch seit längerer Zeit gänzlich fehlte.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Hierzu eine litterarische Beilage von J. Springer in Berlin.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6-8 Tafeln, Nach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

## REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

## Wochenbericht.

### 3. Anorganische Chemie.

**E. Sarrau**, Über den kritischen Punkt des Sauerstoffes. Vor kurzem (S. 584) hat WROBLEWSKI den kritischen Druck und die kritische Temperatur des Sauerstoffes bestimmt; der Druck beträgt ungefähr 50 Atmosphären, und für die Temperatur ist als annähernder Wert  $-113^{\circ}$  angegeben. Es ist nicht ohne Interesse, daran zu erinnern, daß der Vf. (C. r. 94. 642) beide Werte bereits mit Hilfe der CLAUSIUS'schen Formel aus den Versuchen von AMAGAT berechnet hat. Er fand 48,7 Atm. und  $-105,4^{\circ}$ .

Die Übereinstimmung dieser Werte mit den Versuchsergebnissen ist sehr befriedigend, wenn man die Schwierigkeit solcher experimentellen Bestimmungen berücksichtigt. (C. r. 97. 489-90. [13.\*] August.)

**S. Shaw**, Über die Darstellung der Pentathionate und die Existenz der Pentathionsäure. (Journ. Chem. Soc. 43. 351. August; C.-Bl. 1883. 546.)

**Watson Smith**, Über die Existenz der Pentathionsäure. (Journ. Chem. Soc. 43. 355. August; C.-Bl. 1883. 546.)

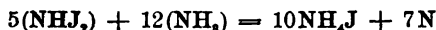
**J. H. Gladstone und A. Tribe**, Elektrolyse der Schwefelsäure. (Journ. Chem. Soc. 43. 345. August; C.-Bl. 1883. 585.)

**J. H. Gladstone und A. Tribe**, Wiedergewinnung von Jod aus organischen Jodrückständen. (Journ. Chem. Soc. 43. 345. August; C.-Bl. 1883. 458.)

**Antony Guyard**, Untersuchungen über den Jodstickstoff; über die chemischen Radiometer oder Photometer mit Jodstickstoff; über die Darstellung des Stickstoffes, Ammoniumjodids und Ammoniumjodats in der Kälte unter dem Einflusse des Lichtes und über Kupferstickstoffjodid. 1. Verhalten des Jodstickstoffes im Lichte. Der Jodstickstoff unter Wasser, oder besser noch unter wässrigem Ammoniak ist ebenso empfindlich gegen Lichtschwingungen, als gegen Wärme- und Schallschwingungen und gegen den Stofs. Er zersetzt sich im Lichte rasch unter Entwicklung von Stickgas und Bildung von Ammoniumjodid und etwas Ammoniumjodat. Unter Wasser geht die Zersetzung anfangs ruhig von statten und schließt gewöhnlich mit einer heftigen Explosion; unter Ammoniak dagegen verläuft die Zersetzung, so energisch sie auch sein mag, ruhig bis zum vollständigen Verschwinden des Jodids. Der Jodstickstoff ist ebenso empfindlich gegen das zerstreute, als gegen das direkte Licht; die Schnelligkeit seiner Zersetzung ist proportional der Lichtintensität. Seine Zersetzung verläuft ferner bei gewöhnlicher Temperatur ebenso, als in einem raschen Wasserströme von 10, 5, oder 1°. Das Wärmespektrum übt keine zersetzende Wirkung aus, wohl aber das farbige Spektrum: die größte Wirkung findet sich im Gelb, die geringste im Violett.

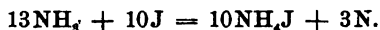
2. Chemische Erscheinungen bei der Zersetzung des Jodstickstoffes durch Licht. Wenn der Jodstickstoff die Formel  $\text{NH}_4\text{J}$  hat, so zersetzt er sich unter Wasser im Lichte vollständig ohne Explosion nach der Gleichung  $2\text{NH}_4\text{J} = \text{NH}_3 + \text{N}$ . Gewöhnlich hat der Jodstickstoff aber nicht diese Formel, sondern enthält mehr oder weniger beträchtliche Mengen des letzteren Körpers, so daß er sich immer nur teilweise nach obiger Gleichung zersetzt und dann explodiert, sobald der Körper  $\text{NH}_4\text{J}$  zerstört ist. Die Zer-

setzung in Ammoniak erklärt sich leicht mit allen Formeln des Jodstickstoffes. Mit der Formel  $\text{NHJ}_2$ , welches die typische ist, erhält man folgende Gleichung:



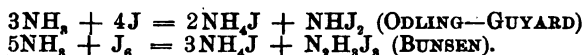
in Übereinstimmung mit dem Versuche. Die Körper derselben Formel entwickeln in Ammoniak mehr Stickstoff als in Wasser. In Wasser bildet sich immer Ammoniumdijodid, in Ammoniak Ammoniumjodid.

3. *Die chemischen Radiometer oder Photometer mit Jodstickstoff.* Der Vf. schlägt vor, die photochemische Empfindlichkeit des Jodstickstoffes in wässrigem Ammoniak für die Photometrie und zur Bestimmung des chemischen und mechanischen Äquivalentes des Lichtes zu benutzen. Jedes durchsichtige Instrument, welches Jodstickstoff und Ammoniak enthält, und mit welchem man das während der Lichtwirkung entwickelte Stickgas messen kann, ist ein Radiometer oder chemisches Photometer. Für den praktischen Gebrauch empfiehlt der Vf. ein Glaskölbchen, dessen graduierter Hals oben dicht verschlossen werden kann und an der Seite ein Ansatzrohr trägt, wie eine GAY-LUSSAC'sche Bürette, aus dem man unten die Flüssigkeit ablassen kann. Beim Gebrauche bringt man 1,27 g Jod in den Kolben, füllt ihn ganz mit Ammoniakflüssigkeit von 22°, verschließt, daß keine Luftblasen darin bleiben, und stellt das Instrument in das Licht. Der Stickstoff sammelt sich im Halse an, wie in einer Bürette, und sobald man ablesen will, läßt man aus dem Ansatzrohre soviel Flüssigkeit ausfließen, bis das Niveau in der Bürette und im Rohre gleich steht. 1,27 g Jod entwickeln 33,5 ccm Stickstoff. Quantitative Bestimmungen haben gezeigt, daß das Endresultat dasselbe ist, ob man Jod oder Jodstickstoff anwendet, ob man den Apparat sogleich dem Lichte aussetzt oder erst Zeit zur Bildung des Jodstickstoffes verstreichen läßt. Die Reaktion erfolgt annähernd nach der Formel:



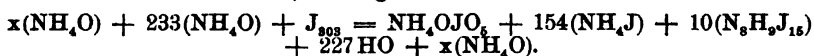
4. *Darstellung von Stickstoff, Ammoniumjodid und Ammoniumjodat unter dem Einflusse des Lichtes.* Diese Darstellung, welche als einer der interessantesten Vorlesungsversuche dienen kann, je nachdem man den Apparat im Dunkeln läßt oder mit einer elektrischen Lampe beleuchtet, kann auch Anwendung finden zur Darstellung von Ammoniumjodid und Ammoniumjodat. Man mengt Jod mit überschüssigem Ammoniak und setzt das Ganze dem Lichte aus; sobald alles Jod verschwunden ist, destilliert man oder dampft ein, um das überschüssige Ammoniak zu vertreiben, läßt das Ammoniumjodid auskristallisieren und findet dann das Jodat in den Mutterlaugen.

5. *Darstellung von Jodstickstoff.* Wenn man Jod und wässriges Ammoniak mischt, so verteilt sich das Jod in zwei gleiche Teile: der eine giebt Ammoniumjodid, der andere Jodstickstoff:



Unter dem Einflusse des Lichtes und bei überschüssigem Ammoniak bildet sich dann weiter Ammoniumjodid unter Entwicklung von Stickstoff. Es treten also zwei verschiedene Erscheinungen ein: eine rein chemische und dann eine photochemische. Zahlreiche Versuche haben gezeigt, daß der Vorgang hauptsächlich so, wie die ODLING'sche Gleichung angibt, verläuft. Wendet man einen Überschuf von Jod an, so wandelt sich das gebildete Ammoniumjodid auf Kosten des Jodstickstoffes in Dijodid um, und die Zusammensetzung des Jodstickstoffes nähert sich dann der Formel  $\text{NH}_4\text{J}$ . Mit passenden Mengen von Jod und Ammoniak erhält man einen Körper von der Zusammensetzung  $\text{NHJ}_2$ ; mit überschüssigem Ammoniak bildet sich ein wenig mehr Ammoniumjodat. Der Jodstickstoff von der Formel  $\text{NHJ}_2$  wird durch Waschen mit reinem Wasser wenig alteriert. Endlich bildet das Ammoniak mit dem zweiten Äquivalente Jod des Ammoniumdijodides Jodstickstoff. Diese Thatfachen erklären alle bei der Darstellung des Jodstickstoffes beobachteten Erscheinungen.

Operiert man unter normalen Bedingungen und bezeichnet mit  $x\text{NH}_3\text{O}$  den Überschuf von Ammoniak, welchen man immer anwenden muß, um in passender Weise den Jodstickstoff zu bereiten, so ist die passendste Gleichung, welche man für die beobachteten Thatfachen aufstellen kann, die folgende:



Die Formel  $\text{N}_8\text{H}_6\text{J}_{15}$ , welche sich auf den gewaschenen Jodstickstoff bezieht, ist nicht weit von der Formel  $\text{N}_8\text{H}_6\text{J}_{18} = 8(\text{NHJ}_2)$  entfernt; letztere besitzt der nicht gewaschene Jodstickstoff, so wie er innerhalb des Mittels, in dem er sich gebildet hat, existiert. Mit

einem Überschusse von Ammoniak, welcher durch die Formel  $2x(\text{NH}_4\text{O})$  ausgedrückt wird, bildet sich beinahe doppelt soviel Ammoniumjodat; die Formel des Jodstickstoffes kompliziert sich, aber derselbe besteht doch hauptsächlich aus dem Körper  $\text{N}_2\text{H}_4\text{J}_6$ , dessen Zusammensetzung sich nicht viel von dem Körper  $\text{N}_2\text{H}_4\text{J}_6 = 3(\text{NHJ})$  entfernt; letzteren betrachtet Vf. als den typischen Jodstickstoff, welcher durch ein Gemenge von Ammoniak mit Jod entsteht.

Der Vf. nimmt an, daß alle von früheren Experimentatoren aufgestellten Formeln genau sind, aber dieselben beziehen sich auf Körper, welche unter verschiedenen Bedingungen dargestellt und mit Wasser oder Ammoniak ausgewaschen sind.

6. *Eigenschaften des Jodstickstoffes.* Alle Jodide des Stickstoffes sind im Lichte bei Gegenwart von Wasser oder wässrigem Ammoniak veränderlich. Diejenigen, welche der Vf. durch Einwirkung von Jod auf wässriges Ammoniak bereitet hat, zersetzen sich zuerst unter Aufbrausen und dann mit schwacher Explosion, wenn man sie mit Schwefelsäure, Salzsäure oder schwediger Säure, selbst in verdünntem Zustande, behandelt. Alle Jodide des Stickstoffes sind ohne Zersetzung in Natriumhyposulfit löslich unter Bildung von Jodnatrium, freiem Ammoniak und Ammoniumsulfat. Das freie Ammoniak ist das, welches der Konstitution des Jodstickstoffes angehört. Das Ammoniak des Sulfates stammt aus dem Stickstoffe, welcher im Zustande von Trijodamin in dem Jodstickstoffe existiert. In einer ausführlichen Arbeit wird der Vf. die Gleichungen dieser Reaktionen, welche zur Analyse des Jodstickstoffes gedient haben, entwickeln.

Der Jodstickstoff wird teilweise durch Jodkalium bei Abwesenheit von Licht zersetzt unter Bildung von Kaliumdijodid; letzteres enthält keine Spur von Ammoniak, und es bleibt ein in Jodkalium unlöslicher Jodstickstoff zurück.  $\text{NHJ}$ , giebt ein Äquivalent oder einen Teil eines Äquivalentes Jod ab, um ein neues Jodid zu bilden. Unter dem Einflusse des Lichtes dagegen wird der Jodstickstoff durch Jodkalium vollständig zersetzt und die Flüssigkeit enthält dann Ammoniumjodid. Dies sind sehr bestimmt unterschiedene Reaktionen, welche unerklärbar wären, wenn man den Einfluß des Lichtes dabei nicht kannte.

Cyankalium löst den Jodstickstoff unter Entwicklung von Stickstoff, selbst bei Abschlusß von Licht.

7. *Kupferstickstoffjodid.* Der Jodstickstoff entsteht stets, wenn man ein lösliches Dijodid in etwas konzentrierter Lösung mit wässrigem Ammoniak behandelt; dieser Körper hat die Eigenschaft, sich mit Kupferdijodid zu verbinden und bildet damit kleine granatrote Krystalle, welche ein Doppeljodid von Kupfer und Stickstoff sind. Die Formel desselben ist  $\text{Cu}_2\text{J}_2\text{N}_2\text{H}_4\text{J}_6$ . Dieser Körper bildet sich sehr leicht, wenn man eine sehr verdünnte ammoniakalische Lösung eines Kupfersalzes mit Kaliumdijodid versetzt. Nach wenig Minuten scheiden sich daraus granatrote glänzende Krystalle des Doppelsalzes ab.

Dieser Körper, welcher nach dem Trocknen sehr beständig ist, besteht gleichwohl aus zwei sehr unbeständigen Verbindungen: Kupferdijodid und Jodstickstoff. Er wird durch Waschen mit Wasser vollständig zersetzt unter Bildung von Ammoniumdijodid und einem Kupferoxydjodid, welches bronzefarbig ist und die Formel  $\text{Cu}_2\text{O}_2\text{J}$  hat. Die charakteristische Eigenschaft dieses Oxydjodides ist die, daß es sich unter dem Einflusse der Wärme in schwarzes Kupferoxyd, Jod und Sauerstoff zersetzt.

Das Doppeljodid von Kupfer und Stickstoff wird durch wässriges Ammoniak zersetzt: es bildet sich eine blaue ammoniakalische Lösung von Kupferdijodid, und ein explosiver Rückstand von Jodstickstoff hinterbleibt, welcher frei von Kupfer ist. Wenn man das Doppeljodid gelinde erwärmt, so erhält man einen Rückstand von weißem Kupferjodür; dabei entwickeln sich Joddämpfe und die Zersetzungsprodukte des Jodstickstoffes. Bei der trocknen Destillation des Salzes erhält man Kupferjodür und reichliche Mengen brauner, violetter und ammoniakalischer Dämpfe. Die braunen Dämpfe kondensieren sich zu einem schwarzen Produkte, welches durch Wasser unter Bildung eines schwarzen krystallisierten Jodstickstoffes zersetzt wird. Dieser ist dem Jod ganz ähnlich, unterscheidet sich aber von allen übrigen Jodstickstoffen, weil er sich in einer Lösung von Kali oder Natron unter Aufschäumen löst. Dabei entwickelt sich Stickstoff oder Wasserstoff, und es bildet sich viel Ammoniak.

Es existiert noch ein anderes Jodid von Kupfer und Stickstoff; dasselbe bildet sich, wenn man die SCHWERTZER'sche, nach dem Verfahren von PELIGOT bereitete Flüssigkeit mit Kaliumdijodid behandelt. Dieses Doppeljodid ist nicht granatrot, sondern schwarz. Es ist nicht analysiert worden; es ist krystallinisch wie das andere und besitzt alle seine allgemeinen Eigenschaften; es wird durch Waschen mit Wasser zersetzt, aber der kupferhaltige Rückstand ist explosiv. (C. r. 97. 526—31. [20.\*] August.)

H. Ost, *Pyridin im käuflichen Ammoniak.* Im käuflichen Ammoniak finden sich häufig kleine Mengen Pyridin, was nichts auffallendes hat, da das Ammoniak aus dem Gaswasser stammt, welches bekanntlich auch Pyridin enthält. Man entdeckt das Pyridin

im Ammoniak durch unvollständiges Neutralisieren desselben mit Salzsäure; Pyridin verbindet sich ganz zuletzt mit der Säure und macht sich durch seinen intensiven Geruch leicht bemerklich. Zur sicheren Nachweisung desselben destilliert man die nahezu mit Salzsäure neutralisierte Ammonflüssigkeit, fängt das Destillat in Salzsäure auf, verdampft zur Trockne, zieht mit absolutem Alkohol aus und fällt den alkoholischen Auszug, wenn der Alkohol verjagt ist, mit Platinchlorid. Nach Abscheidung des Platinsalmiaks kristallisiert aus den Mutterlaugen das Platindoppelsalz des Pyridins in orangeroten, glatten, verzweigten, wasserfreien Prismen, welche in heissem Wasser leicht, auch in kaltem ziemlich löslich sind und sich beim Erhitzen mit Wasser, wie bekannt, rasch zersetzen unter Bildung des schwerer löslichen, hellgelben Platinchlorürdoppelsalzes. Aus  $2\frac{1}{2}$  kg eines von C. F. A. KAHLBAUM bezogenen rohen Ammoniaks konnten mehrere Gramme Pyridin-Platinchlorid isoliert werden.

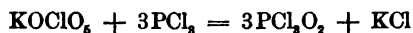
Ebenso fand sich Pyridin in einem rohen Ammoniak von ERDMANN in Leipzig-Lindenau, keins dagegen im Ammon pur. und puriss. derselben Fabrik und in anderen reinen Proben. BANNOW (Firma KAHLBAUM) teilt dem Vf. mit, daß nach seinen Erfahrungen in den meisten rohen Ammoniaken Pyridin enthalten sei, noch häufiger aber wohl Pyrrol, wenigstens geben viele Ammoniakke nach dem Übersättigen mit Säuren eine rote Färbung und riechen beim Destillieren zuletzt nach Pyrrol. (Journ. prakt. Chem. 28. 271—72.)

J. H. Gladstone und A. Tribe, *Einwirkung des Kupferzinkpaares auf Stickoxyd*. (Journ. Chem. Soc. 43. 346. August; C.-Bl. 1883. 458.)

E. Dervin, *Neues Verfahren zur Darstellung des Phosphoroxychlorides*. Kaliumchlorat reagiert sehr energisch auf Phosphortrichlorid, einige Tropfen dieser Flüssigkeit auf überschüssiges, fein gepulvertes Kaliumchlorat gegossen, bewirken eine sehr lebhaft, zuweilen von Lichtentwicklung begleitete Reaktion: der größte Teil der gebildeten Produkte destilliert; im Destillate finden sich Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid.

Wenn man diesen Versuch wiederholt, indem man umgekehrt das Kaliumchlorat in das Phosphortrichlorid bringt, so ist die Einwirkung weniger energisch, sie ist jedoch lebhaft genug, um die Flüssigkeit zum Sieden zu bringen. Werden beide Körper in passendem Verhältnisse angewendet, so wird das Trichlorid in Oxychlorid umgewandelt und das Kaliumchlorat in Chlorkalium, wobei sich etwas Kaliumphosphat bildet. Tritt Feuchtigkeit hinzu, so erhöht sich die Menge des Kaliumphosphates merklich. Vf. glaubte anfangs, daß Spuren von Wasser oder Salzsäure für die Reaktion nötig wären, aber zahlreiche Versuche haben das Gegenteil bewiesen.

Wie dem auch sei, so haben die genannten Beobachtungen und zahlreiche numerische Bestimmungen erwiesen, daß diese Reaktion durch die Gleichung:



ausgedrückt werden kann.

Die Leichtigkeit, mit welcher sie von stattem geht, macht sie zu einer Methode der Darstellung des Phosphoroxychlorides geeignet. Um ungefähr 540 g davon zu erhalten, muß man wie folgt verfahren:

Man bringt in eine tubulierte Retorte von 750—1000 ccm 500 g reines Phosphortrichlorid, welches frei von Phosphor sein muß, und verbindet den Hals der Retorte durch einen dickwandigen Kautschukschlauch mit einem Rückflusskühler. Dann läßt man durch die Tubulatur entweder mittels des Trichters oder eines an dem einen Ende geschlossenen kleinen Röhrchens ungefähr 4 g geschmolzenes und fein gepulvertes Kaliumchlorat hineinfallen und schließt die Retorte. Die Flüssigkeit erhitzt sich bald und beginnt zu sieden; wenn das Sieden aufgehört hat, trägt man unter denselben Vorsichtsmaßregeln eine neue Dosis Kaliumchlorat ein und verschließt so schnell, als es nur möglich, denn diesmal beginnt das Sieden fast momentan. Man fährt so mit dem Zusetzen von Kaliumchlorat fort, bis man 160 g davon verbraucht hat. Das Ende der Darstellung wird sehr leicht und sehr bestimmt daran erkannt, daß die drei letzten Dosen Kaliumchlorat nicht mehr ein Sieden der Flüssigkeit bewirken. Die ganze Operation dauert ungefähr vier Stunden. Wenn sie beendet ist, kehrt man den Rückflusskühler um und destilliert aus dem Ölbad; die letzten Spuren Oxychlorid werden durch einen Strom trockner Kohlensäure übergetrieben. Man erhält auf diese Weise wenigstens 540 g reines Phosphoroxychlorid, das nur Spuren von Chlor enthält. Wenn man es mit der Vorsicht, daß die ersten chlorhaltigen Kubikzentimeter beseitigt werden, rektifiziert, so besteht der Rest aus absolut reinem Phosphoroxychlorid vom Siedepunkte  $107\text{—}108^\circ$  ( $107,5^\circ$  nach RIBAN). (C. r. 97. 576—78. [27.\*] Aug.)

J. H. Pendleton, *Über Antimonpentajodid*. Sorgfältig gereinigtes Antimon wurde mit überschüssigem, reinem Jod geschmolzen und in einer geschlossenen Röhre etwas über den Schmelzpunkt der Mischung ein bis zwei Stunden lang erhitzt. Hierauf wurde das Ende der Röhre, welches die Substanz enthielt, in einem Schwefelsäurebade auf verschie-

dene Temperaturen und verschieden lange erhitzt, während man das andere Ende durch Eiswasser abkühlte, um das überschüssige Jod darin zu sammeln. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand analysiert. War die Erhitzungstemperatur nicht höher als  $130^{\circ}$ , so erhielt man eine Verbindung, welche der Formel  $\text{SbJ}_3$  entsprach und aus einer homogenen krystallinischen Masse von dunkelbrauner Farbe bestand. Diese unterschied sich ihrem Aussehen nach von dem roten Antimontrijodid; ihr Schmelzpunkt ist  $78-79^{\circ}$ , also beträchtlich unterhalb dem der letzteren Verbindung. Das Antimonpentajodid ist eine sehr veränderliche Substanz, welche sich bei höherer Temperatur leicht dissociiert. (Chem. News 48. 97. 31. Aug.)

**John Tyndall**, *Eine neue Ähnlichkeit zwischen Kohlensture und Schwefelkohlenstoff*. Die Ähnlichkeit der Atomstruktur zwischen dem Kohlenstoffdisulfid und der Kohlensäure ist schon längst von den Chemikern hervorgehoben; sie besteht darin, daß letztere aus einem Atom Kohlenstoff und zwei Atomen Sauerstoff, ersteres aus einem Atom Kohlenstoff und zwei Atomen Schwefel zusammengesetzt ist. Versuche, diese Ähnlichkeit weiter zu treiben durch die Entdeckung einer Verbindung von Kohlenstoff und Schwefel, die dem Kohlenoxyd ähnlich wäre, sind bisher erfolglos geblieben. Aber eine andere, besonders den Physiker interessierende Ähnlichkeit zwischen  $\text{CO}_2$  und  $\text{CS}_2$  ist vom Vf. aufgefunden worden, die er wie folgt beschreibt:

Wenn man mittels des elektrischen Stromes ein Metall verflüchtigt und der Spektralanalyse unterwirft, beobachtet man gewöhnlich die „Umkehr“ der hellen Bande des glühenden Dampfes. Dies rührt bekanntlich her von der Absorption der vom heißen Dampf ausgesandten Strahlen durch die teilweise abgekühlte Hülle der eigenen Substanz, welche den Dampf umgibt. Dieselbe Wirkung beobachtet man bei der Absorption der von einer Kohlenoxydflamme ausgestrahlten Wärme durch kalte Kohlensäure. Für die meisten Quellen strahlender Wärme ist die Kohlensäure eins der durchlässigsten Gase; für die Strahlen der heißen Kohlensäure, die von einer Kohlenoxydflamme erzeugt werden, ist sie das undurchsichtigste.

In gleicher Weise ist der Schwefelkohlenstoff, sowohl in flüssiger, wie in dampfförmiger Gestalt, für alle gewöhnlichen Quellen strahlender Wärme eine von den diathermansten Substanzen. Der Vf. wollte nun versuchen, ob eine Substanz, welche als der Kohlensäure analog und gleich dieser für die meisten Wärmearten durchgängig ist, ein abweichendes Verhalten zeigen würde, wenn sie der Strahlung heißer Kohlensäure exponiert würde. Erstreckt sich die Ähnlichkeit beider Substanzen auch auf die Schwingungsperioden ihrer Atome? Wenn das der Fall ist, dann müßte das Disulfid wie die Kohlensäure seinen gewöhnlichen, durchlässigen Charakter aufgeben und sich wie ein undurchsichtiger Körper verhalten, wenn er den Strahlen der Kohlenoxydflamme ausgesetzt wird. Dies war nun in der That der Fall. Von den Strahlen einer Wasserstoffflamme liefs eine dünne Schicht Schwefelkohlenstoff 90 p. c. hindurch und absorbierte nur 10 p. c. Von den Strahlen der Kohlensäure jedoch liefs dieselbe Schicht des Disulfids nur 25 p. c. hindurch, während 75 p. c. absorbiert wurden. Für diese Wärmequelle übertrifft der Schwefelkohlenstoff die Absorptionfähigkeit vieler anderer Substanzen, denen es bei allen anderen Wärmequellen bedeutend nachsteht. (Proc. of the Roy. Soc. 35. 129; Ntf. 16. 374.)

**P. Palmieri**, *Reinigung von Schwefelkohlenstoff*. Der Vf. versetzt den rohen Schwefelkohlenstoff, nachdem das darüber meist befindliche Wasser entfernt ist, mit 2–3 Thn. wasserfreien Kupfersulfates und schüttelt um. Nachdem sich das geschwärzte Kupfersulfat abgesetzt hat, und aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, kann man filtrieren oder dekantieren. Absolute Reinheit erzielt man durch nochmalige Rektifikation über trockenem Kupfersulfat. Um den Schwefelkohlenstoff, welcher bei dieser Behandlung allen unangenehmen Geruch verliert, dauernd rein zu erhalten, kann man ihn in Berührung mit etwas trockenem Kupfersulfat aufbewahren. Wenn letzteres unwirksam geworden ist, kann es durch Glühen, Behandlung mit Schwefelsäure und nochmaliges Glühen wieder brauchbar gemacht werden. (Chem. Ind.; Ind.-Bl. 20. 286.)

**C. Hengen**, über die *Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Sulfate*. Vor mehreren Jahren (78. 786 und 876) hat der Vf. Untersuchungen über die Einwirkung von Salzsäuregas auf die wasserfreien Sulfate der Alkalien und alkalischen Erden, des Kupfers und des Eisens ( $\text{FeO}$ ) veröffentlicht. Er hat diese Untersuchungen jetzt auch auf die wasserfreien Sulfate des Bleies, Zinks, Nickels, Kobalts, Chroms, Eisens ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und Silbers ausgedehnt. Keines dieser Salze, mit Ausnahme von Silbersulfat, wird bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen und ebensowenig bei  $100^{\circ}$ . Das Silbersulfat absorbiert 2 Mol.  $\text{HCl}$  bei gewöhnlicher Temperatur unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und verwandelt sich vollständig in Chlorid. Beim Erhitzen, selbst auf  $300^{\circ}$ , tritt keine Umkehrung der Reaktion ein, sondern die Schwefelsäure wird vollständig im Luftstrome ausgetrieben. Unter den oben genannten Salzen ist das Silbersulfat dasjenige, welches nach den thermischen Untersuchungen bei seiner Umwandlung in Chlorid die größte Menge

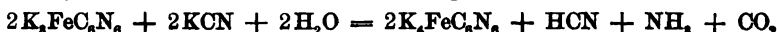
von Wärme geben muß. Die Sulfate des Bleies und Zinks müssen bei der Umwandlung in Chlorid ebenfalls Wärme entwickeln, aber beträchtlich weniger, als das Silbersulfat. Jene beiden erstgenannten Salze werden durch Salzsäuregas erst bei Temperaturen angegriffen, bei denen sie eine Zersetzung in Oxyd und Schwefelsäureanhydrid erleiden, nämlich zwischen 250 und 300° für das Bleisulfat und zwischen 225 und 250° für das Zinksulfat. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 2. 124—25.)

**J. Habermann**, Über einige *basische Sulfate*. Nach REINDEL (GMELIN-KRAUT, 6. Aufl. 3. 628) erhält man beim Füllen einer siedenden Lösung von Kupfervitriol mit ungenügenden Mengen Ammoniak ein basisches Kupfersulfat in Form eines blaugrünen Niederschlages, welchem die durch die Formel  $6\text{CuO}, 2\text{SO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$  ausgedrückte Zusammensetzung zukommt. Dieselbe Verbindung hat in neuester Zeit auf anderem Wege S. U. PICKERING erhalten und beschrieben (S. 380), und auch der Vf. kann die Bildung dieser Verbindung bestätigen und noch hinzufügen, daß man dieselbe außer mit Ammoniak bei Einhaltung bestimmter Gewichtsverhältnisse auch mittels kohlensaurem Natron erhalten kann. Endlich lassen sich sowohl mit dem einen wie mit dem anderen Fällungsmittel basische Sulfate des Nickels, Kobaltes, Zinkes und Kadmiums erhalten, welche indessen keineswegs eine der Kupferverbindung analoge Zusammensetzung zeigen, und welchen vielmehr nach den bei der Analyse von Produkten verschiedener Darstellung erhaltenen gut übereinstimmenden Zahlen wesentlich andere Formeln beizulegen sein werden. (Monatsh. f. Chem. 4. 787.)

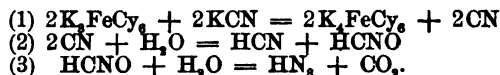
**V. H. Veley**, Über die Zersetzung des *Ammoniumnitrates* durch Hitze. (Journ. Chem. Soc. 43. 370. Aug.; C.-Bl. 1883. 498.)

**P. T. Cleve**, Über das *Samarium*. (Journ. Chem. Soc. 43. 362. Aug.; C.-Bl. 1883. 585.)

**C. L. Bloxam**, Über die *Reduktion von Ferricyankalium durch Cyankalium*. KrySTALLISIERTES Cyankalium, welches ein wenig Kaliumcarbonat enthielt, wurde in Wasser gelöst, die Lösung in einer Retorte erhitzt und mit Ferricyankalium versetzt. Die grüne Farbe der letzteren verwandelte sich in gelb, und das Destillat enthielt viel Blausäure und Ammoniumcarbonat, dessen Menge gegen das Ende der Destillation zunahm. Eine kleine Menge Cyankalium bewirkt die Reduktion großer Mengen des Ferricyanides. Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich reichlich Krystalle von Ferrocyanalkalium ab. Die Mutterlauge war fast neutral, wenn die Reaktion vollendet ist, und enthält nur kleine Mengen von Kaliumcyanat und Kaliumformiat. Die Hauptreaktion scheint nach der Gleichung:



zu verlaufen. Dieselbe kann durch folgende drei Phasen dargestellt werden:



Als eine Probe desselben Cyankaliums mit Wasser allein destilliert wurde, fand sich im Destillate viel Blausäure und etwas Ammoniak, aber keine Kohlensäure. Die Flüssigkeit in der Retorte enthielt selbst nach mehrmaliger Destillation mit Wasser viel unzersetztes Cyankalium, Kaliumhydrat, Kaliumcarbonat und etwas Formiat. (Chem News 48. 73.)

**Lecoq de Boisbaudran**, *Abscheidung des Galliums*. Forts. von S. 587. Trennung von Wolfram und Phosphorsäure und von Titansäure. (C. r. 97. 521—22 und 623 bis 625.)

**J. H. Gladstone und A. Tribe**, Über die *reduzierende Wirkung von Bleischwamm*. (Journ. Chem. Soc. 43. 347. Aug.; C.-Bl. 1883. 503.)

**Robert Otto**, *Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Silbersalzlösungen*. (Arch. Pharm. [3.] 21. 583—85.)

**C. L. Bloxam**, Über *Silbernitrocyanid*. Dieses Salz wird nach GMELIN'S Handbuch durch Auflösen von frisch gefälltem Cyansilber in einer mäßig konzentrierten Lösung von Silbernitrat erhalten. Für seine Zusammensetzung wird die Formel  $\text{AgONO}_2 + 2\text{AgCy}$  oder  $\text{AgNO}_3, 2\text{AgCy}$  angegeben. Eine von WÖHLER ausgeführte Silberbestimmung ergab 69,74 p. c., während die Formel 73,97 verlangt. Der Vf. stellte sich eine größere Menge des Salzes durch Auflösen von reinem Cyansilber in einer nahezu gesättigten siedenden Lösung von Silbernitrat dar. Beim Abkühlen erfüllte sich die Flüssigkeit mit schönen Nadeln, welche beim Schütteln zu einem geringen Volum zusammenfielen. Da das Salz durch Wasser zersetzt wird, so wurde es durch wiederholtes Abpressen zwischen Filtrierpapier gereinigt. Die Analyse ergab einen Gehalt von 22,97 Silber als  $\text{AgCN}$  und 45,64 Silber als  $\text{AgNO}_3$ , woraus sich die Formel  $\text{AgCN}, 2\text{AgNO}_3$  berechnet, welche 22,77 Silber als  $\text{AgCN}$  und 45,55 Silber als  $\text{AgNO}_3$  verlangt. (Chem. N. 48. 154. 28. Sept.)

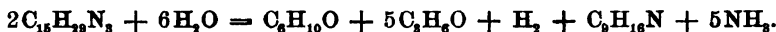


#### 4. Organische Chemie.

**Orme Masson**, Über die *Einwirkung von salpetriger Säure auf Glycerin*. (Journ. Chem. Soc. 43. 348. Aug.; C.-Bl. 1883. 484.)

**Alfred Waage**, *Einwirkung von Ammoniak auf Propionaldehyd*, vergl. 82. 628. (*Synthetische Darstellung des Parvolins*). Der Propionaldehyd wurde nach der Methode von LIEBEN und ZEISEL dargestellt, wobei man eine Ausbeute von 60–65 p. c. erzielte (Monatsh. 4. 14). Derselbe wurde in seinem gleichen Volum Petroleumäther gelöst, mit einer Kältemischung umgeben und sorgfältig getrocknetes Ammoniak eingeleitet, wodurch sich Propionaldehydammoniak,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ , als weißer, flockiger Niederschlag abschied. Dieser zerfließt bei gewöhnlicher Temperatur zu einem schwach gelblich gefärbten Öle von höchst widerlichem Geruche, welches leicht zersetzbar und nicht destillierbar ist. Wird das Öl an der Luft eine Woche lang sich selbst überlassen, so bilden sich darin sehr langsam schöne farblose, tafelförmige Krystalle, welche durch die Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure entstehen, in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich, in Wasser unlöslich sind und die empirische Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{N}_3$  haben. Dieser Körper ist demnach sauerstofffrei und läßt durch seine Formel nicht erraten, in welcher Weise die Kohlensäure bei seiner Entstehung thätig ist. Auch die Mutterlauge enthält keine Kohlensäure. Der Körper ist leicht zersetzbar und geht durch verdünnte Säuren in Propionaldehyd und Methyläthylakrolein ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ ) über. 13 g der Substanz wurden mit Wasser und Schwefelsäure erhitzt und ergaben ein Destillat, aus welchem 5 g  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  und 2,5 g  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  erhalten wurden. Der saure Rückstand im Destillierkolben schied auf Zusatz von Kalilauge ein basisches Öl aus, das sich schon durch den Geruch als *Parvolin*,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$ , erwies, noch bestimmter durch die Analyse seines Platindoppelchlorides,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HCl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$ .

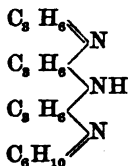
Für die Entstehung dieser drei Körper aus  $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{N}_3$  läßt sich folgende Gleichung aufstellen:



Aus den erhaltenen Zersetzungsprodukten ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit die Folgerung, daß in dem krystallisierten Körper  $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{N}_3$  ein oder mehrere Moleküle  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ , resp.  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$  vorgebildet seien, und zwar in Form der zweiwertigen Reste  $\text{C}_6\text{H}_6 <$  und  $\text{C}_6\text{H}_{10} <$ , welche mittels Stickstoffatomen oder Imidgruppen verkettet sind.

Daß nicht  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  unter dem Einflusse der Schwefelsäure in Aldehyd oder umgekehrt dieser in  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  verwandelt wird, ergaben mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit zwei entsprechend angestellte Versuche. Weder  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  noch  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$  wurden irgendwie verändert, als sie mit derselben Schwefelsäure, welche bei obigem Versuche gedient hatte, in einem geschlossenen Rohre auf  $100^\circ\text{C}$ . erhitzt wurden.

Gestützt auf ähnliche Beobachtung, welche LIPP (Ber. Chem. Ges. 14. 1746: „Über ein Hydramid der Fettreihe“) beim Isobutyraldehydammoniak gemacht hat, möchte Vf. die Vermutung aussprechen, daß dem Körper  $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{N}_3$  möglicherweise die Konstitution eines Hydramides zukommen könnte, etwa in nebenstehender Form:



Die Bildung des Kondensationsproduktes  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  aus Aldehydammoniak ist leicht denkbar nach der Gleichung:



Die Kohlensäure könnte bei diesem Entstehungsprozesse so wirken, daß sie den Aldehydammoniakmolekülen durch Entziehung von Ammoniak Gelegenheit giebt, sich zu vereinigen; das in geringer Menge entstandene Ammoniumcarbonat zersetzt sich wieder, so daß man in der Mutterlauge keine Kohlensäure findet.

Es ist hierbei vorausgesetzt, daß in dem Rohprodukte ziemlich viel Aldehydammoniak noch unzersetzt aufgelöst ist, was nicht nur möglich, sondern sogar sehr wahrscheinlich ist; der flüssige Teil des Rohproduktes würde natürlich an der ganzen Reaktion nicht beteiligt sein. Der Versuch, durch ein Bromadditionsprodukt Aufschlüsse zu erlangen, scheiterte an der großen Unbeständigkeit der erhaltenen Verbindung. Die Molekulargröße und Konstitution von  $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{N}_3$  konnte Vf. also nicht ermitteln, ebenso wie die Rolle noch unaufgeklärt ist, welche die Kohlensäure bei seiner Entstehung spielt.

Jedenfalls dürfte das Molekül ziemlich kompliziert sein, und kommt ihr vielleicht noch ein größeres Gewicht zu.

**Darstellung des Parvolins.** Wie BAYER und ADOR durch Erhitzen von Akrolein-ammoniak und Aldehydammoniak Picolin, resp. Collidin erhielten, so gewann der Vf. aus dem rohen Propionaldehydammoniak durch Erhitzen im geschlossenen Glasrohre auf 230° ein Produkt, aus welchem er Parvolin isolieren konnte. Eine nähere Beschreibung des Verfahrens findet sich im Originale. Dieses Parvolin stimmt vollkommen mit dem überein, welches aus bituminösem Schiefer erhalten wird; nur der Siedepunkt weicht von den bisherigen Angaben (188°) ab, indem 198–200° gefunden wurde. Allein dies ist nicht entscheidend, da bekanntermaßen die Siedepunkte der Pyridinbasen durch kleine Beimengungen ihrer Homologen außerordentlich stark alteriert werden. Außerdem wurde noch eine niedriger siedende Base, welche sich als *Picolin* erwies, isoliert.

Durch Oxydation des Parvolins mit Kaliumpermanganat entsteht eine *Pyridindicarbonsäure*, welche große Ähnlichkeit mit der *Lutidinsäure* hat und in der That mit derselben identisch zu sein scheint.

Als letzte Bestätigung dafür, daß das vom Vf. erhaltene Parvolin eine Pyridinbase, und die daraus dargestellte Säure eine Pyridindicarbonsäure sei, diente die Destillation der Säure mit Kalk. Vf. rührte mit der Lösung der Säure Atzkalk zu einem Brei an, trocknete und erhitzte das Gemenge des Kalksalzes mit überschüssigem Atzkalk in einem Glasrohre, durch welches ein langsamer Luftstrom geführt wurde, erst schwach und dann zum Glühen. Es trat sofort intensiver Geruch nach *Pyridin* auf; die entweichenden Dämpfe wurden in vorgelegter Salzsäure aufgefangen, welche sich aber bald von gleichzeitig gebildetem *Pyrrrol* dunkelbraun färbte. Man reinigte das Pyridin von letzterem durch zweimaliges Fällen mit Atzkali und Destillieren mit Wasserdämpfen. Die nunmehr farblos bleibende wässerige Lösung wurde mit Salzsäure eingedampft und mit konzentriert salzsaurem Platinchlorid versetzt. Zuerst fiel ein schwefelgelbes Platinsalz, beim Verdunsten der Lösung aber orangefarbenes Pyridinplatinchlorid aus. Von letzterem bestimmte Vf. den Platingehalt, welcher mit der Formel  $(C_5H_5NHCl)_2PtCl_4$  übereinstimmte. (Monatsh. f. Chem. 4. 708–31. Aug.)

**J. H. Gladstone und A. Tribe, Einwirkung des Kupferzinkpaares auf Hydroxylamin.** (Journ. Chem. Soc. 43. 344. August; C.-Bl. 1883. 492.)

**A. P. N. Franchimont, Einfluss des Salpetersäureanhydrids auf Amidokörper.** Acetmethylamid giebt mit Salpetersäure eine sehr gut krystallisierte Verbindung, welche mit wasserfreier Salpetersäure die theoretische Menge von Stickoxydul entwickelt. Die Reaktion scheint demnach in anderer Weise zu verlaufen, als mit Dimethyloxamid, denn der Rest der Essigsäure wird eliminiert, während der der Oxalsäure in der Verbindung bleibt und Dinitrodimeyloxamid bildet. Vf. stellte auch das Dimethylacetamid dar, welches eine bei 165,5° siedende Flüssigkeit vom spez. Gewichte 0,941 (bei 20°) ist; es entwickelt mit Salpetersäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur kein Gas.

Von großem Interesse ist die Einwirkung der Salpetersäure auf Harnstoffderivate. Außer dem bereits bekannten symmetrischen Mono- und Dimethylharnstoff stellte der Vf. die beiden entsprechenden unsymmetrischen Verbindungen dar.

Der unsymmetrische Dimethylharnstoff wurde erhalten durch Mischen wässriger Lösungen von Kaliumisocyanat und Dimethylaminsulfat, Abdampfen zur Trockne und Wiederaufnahme mit absolutem Alkohol. Diese Substanz bildet große harte Krystalle von sehr süßem Geschmacke, welche bei 182° schmelzen. Sie löst sich nur wenig in Alkohol und Äther bei gewöhnlicher Temperatur. Die Verbindung, welche sie mit Salpetersäure giebt, und welche ebenfalls sehr leicht krystallisiert, enthält 1 Mol. Säure und schmilzt bei 101°.

Der *unsymmetrische Diäthylharnstoff*, dargestellt auf dieselbe Weise, aber aus Äther umkrystallisiert, schmilzt bei 70° und schmeckt ebenfalls sehr süß.

Was die Einwirkung der wasserfreien Salpetersäure betrifft, so wurde gefunden, daß die Stickstoffverbindung des Monomethylharnstoffes mit Salpetersäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur ein Gemenge von Kohlensäure und Stickoxydul entwickelt; die Volume beider waren gleich und der Theorie entsprechend. Es bildete sich zu gleicher Zeit Methylamin, dessen Gegenwart nach der Methode von VAN ROMBURGH nachgewiesen wurde. Die Reaktion verlief etwas langsamer, als mit gewöhnlichem Harnstoffe. Die Stickstoffverbindung des symmetrischen Dimethylharnstoffes wird nur außerordentlich langsam angegriffen und giebt ebenfalls Kohlensäure und Stickoxydul.

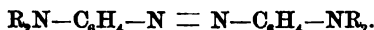
Von besonderem Interesse ist das Verhalten der Stickstoffverbindung des unsymmetrischen Dimethylharnstoffes gegen Salpetersäureanhydrid. Sie löst sich in der Säure unter Entwicklung von Wärme, aber bald beginnt eine lebhafte Reaktion; die Temperatur steigt und es entweichen Gase, welche aus Kohlensäure in theoretischer Menge und et-

was Stickoxydul bestehen. Als die Reaktion beendet war, goß man die Flüssigkeit in kaltes Wasser, neutralisierte sie durch Natriumcarbonat und schüttelte mit viel Äther. Die ätherische Lösung gab nach vorsichtiger Destillation einen farblosen Körper in prächtigen Krystallen, welche bei 57° schmolzen: Nitrodimethylamin oder Dimethylnitramid,  $\text{CH}_3 > \text{N}-\text{NO}_2$ .

Dasselbe ist leicht löslich in Wasser und Äther und sehr flüchtig, selbst bei gewöhnlicher Temperatur. Unter einer Glocke verschwindet es nach wenig Tagen. Es destilliert mit Wasserdämpfen; seine wässrige Lösung, mit Zink und Essigsäure behandelt, giebt eine lebhafte Reaktion. Destilliert man hiernach mit kaustischem Kali, so erhält man ein Produkt, welches in der Wärme stark reduzierend auf FEHLING'sche Lösung wirkt und mit Salzsäure eine krystallisierte Verbindung giebt. Ohne Zweifel ist dieses Produkt das *unsymmetrische Dimethylhydrazin*.

Obwohl die Bildung des Nitrodimethylamins von neuem die doppelte Funktion des Harnstoffes bestätigt, ist sie doch ungenügend zur völligen Aufklärung der Reaktion. Der Vf. gedenkt deshalb, diese Versuche fortzusetzen und besonders das Verhalten des Tri- und Tetramethylharnstoffes, sowie des Di- und Triacetamids gegen Salpetersäureanhydrid zu studieren. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 2. 121—24.)

E. Lippmann und F. Fleisner, *Zur Kenntniss der Azyline*. II. Mitteilung. (Vergl. 82. 707). Die Vff. geben für die Azyline die allgemeine Formel:



Sie beschreiben in dieser zweiten Mitteilung das Dimethylanilinazylin, Diäthylanilinazylin, Dipropylanilinazylin und verschiedene Derivate derselben, sowie des Diamylanilinazylins, ferner die Einwirkung von salpetriger Säure auf die Azyline, die Darstellung des Nitrodiäthylanilins aus Nitrosodiäthylanilin, die Einwirkung von nascerendem Wasserstoff darauf und die Einwirkung der Alkyljodide auf die Azyline.

III. Mitteilung. *Einwirkung von Methyljodid auf Diäthylanilinazylin*. Darstellung der Ammoniumbase aus Diäthylparaphenyldiamin. Oxydation des Diäthylanilinazylins. Verhalten des Diäthylanilinazylins gegen Salpetersäure. Azyline der tertiären Diphenylamine. (Monatsh. f. Chem. 4. 284—308. 788—99.)

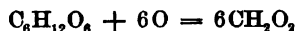
J. H. Gladstone und A. Tribe, *Über die Einwirkung von Licht und Wärme auf Rohr- und Invertzucker*. (Journ. Chem. Soc. 43. 341. Aug.; C.-Bl. 1883. 514.)

B. Tollens, *Über das Verhalten der Dextrose zu ammoniakalischer Silberlösung*. Vf. hat gefunden, daß ein Molekül Dextrose nicht, wie nach dem Verhalten zu FEHLING'scher Lösung zu schließen (aus welcher es ca. 2 1/2 Mol. Kupferoxydul niederschlägt und somit 2 1/2 At. Sauerstoff aufnimmt), fünf oder allenfalls sechs Atome Silber fällt, sondern wenigstens die doppelte Menge, nämlich 12—13 Atome und somit sechs Atome Sauerstoff aufnimmt, und zwar etwas verschiedene Mengen je nach dem geringeren oder größeren Überschuss der Silberlösung. Bezeichnet man mit 100 die nach dem Verhältnis  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 : 12 \text{ Ag}$  berechnete Silbermenge, so erhält man aus des Vfs. Versuchen folgende Daten:

| Angewandte Menge Silber | Erhalten Silber | Verhältnis von 1 Mol. Dextrose: Atom Silber |
|-------------------------|-----------------|---------------------------------------------|
| 104,3                   | 102,44          | 12,29                                       |
| 111,2                   | 104,55          | 12,58                                       |
| 119,8                   | 106,75          | 12,81                                       |
| 115,6                   | 108,00          | 12,96                                       |
| 134,0                   | 133,25          | 15,99                                       |
| 176,8                   | 147,39          | 17,69                                       |

In diesen Versuchen war noch etwas Natron zugefügt worden.

Bei Annahme der Fällung von 12 Atomen Silber durch 1 Mol. Dextrose erhält man nach der Gleichung:

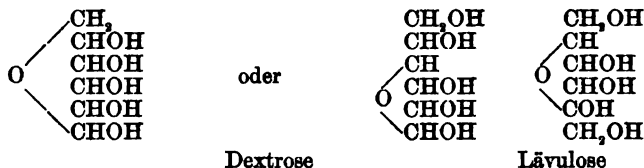


Umsetzung zu Ameisensäure, und in der That entsteht viel Ameisensäure in der Reaktion, wie die vorhandene bedeutende Reduktionskraft der mit Salpetersäure neutralisierten Filtrate vom Silber gegen neutrale Silberlösung beweist, aber es ist stets auch Oxalsäure vorhanden, und zwar fand Vf. diese sogar in einer Operation, in welcher ungenügende Menge der ammoniakalischen Silberlösung verwandt war.

Ob sich Glykolsäure\* bildet, wurde nicht untersucht. Kohlensäure entsteht, wenn überhaupt, nur in sehr geringer Menge. Nach den oben angegebenen Versuchen nehmen die Kohlenstoffatome der Dextrose also gerade soviel Sauerstoff auf wie die Kohlenstoffatome des Oxymethylens und bilden Ameisensäure (neben Oxalsäure), und es scheint nicht unwichtig, dies hervorzuheben und auf die Analogie von Oxymethylen und Dextrose hinzuweisen. Beide Substanzen besitzen nicht die den Aldehyden im allgemeinen zukommende Eigenschaft, sich an der Luft zu oxydieren, sie reduzieren lebhaft Metalloxyde in alkalischer Lösung, und sie sind besonders in alkalischer Lösung recht unbeständig, indem sie sich zum Teil unter Gelbfärbung, in andere Stoffe umwandeln.

Früher ist bekanntlich die Dextrose allgemein als Aldehyd (siehe besonders die Monographie von FITTIG über die Konstitution der sog. Kohlenhydrate, Tübingen 1871, ferner Zeitschrift für Chemie 1869, 266) betrachtet worden, die Indifferenz der Dextrose und anderer Zuckerarten gegen das CARO-V. MEYER-SCHMIDT'sche Fuchsinreagens spricht jedoch neben anderen Gründen und trotz der oben aufgezählten Analogien zwischen Dextrose und Oxymethylen gegen die Aldehydnatur der Glykosen, wie mehrfach hervorgehoben ist (siehe besonders V. MEYER, Ber. Chem. Ges. 13. 2344; 14. 1850; ZINKE, Ber. Chem. Ges. 13. 641; LIEB. Ann. 216. 320), und es müssen die letzteren andere Struktur besitzen. Von anderen Lagerungen sind abgesehen von ringförmig geschlossenen Ketten der sechs Atome Kohlenstoff nur solche wahrscheinlich, welche ein Atom Sauerstoff ganz an Kohlenstoff gebunden enthalten, und zwar als Ketoncarbonyl oder wie im Äthylenoxyde mit zwei Atomen Kohlenstoff in Verbindung.

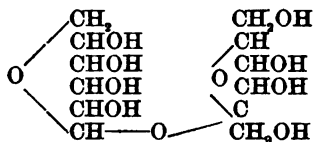
Die Ketonkonstitution ist für Dextrose nicht wahrscheinlich, denn sie erklärt die Bildung der Glykolsäure nicht genügend (wahrscheinlicher als V. MEYER's Erklärung dieser Umwandlung würde dem Vf. Abspaltung von Kohlenstoff erscheinen), und es scheint, dass man, da die Lävulose der Dextrose bekanntlich außerordentlich nahe steht, auch für die Lävulose keine Ketonformel annehmen darf. Vf. möchte also Formeln mit an zwei Atome Kohlenstoff gebundenem Sauerstoff vorziehen, welche in Hinsicht der Erklärung der verschiedenen Zersetzungen der Dextrose, Lävulose etc. große Vorteile bieten, und gegen welche man auch nicht das Argument, daß dann Dextrose und Lävulose (analog dem Äthylenoxyde) leicht HCl oder H<sub>2</sub>O aufnehmen müßten, heranziehen kann, weil die Gegenwart der Hydroxylgruppen der Aufnahme von Halogen oder Hydroxyl entgegenwirken muß. Von den Formeln:



würde die erste die Bildung von Glykolsäure und Weinsäure, die zweite u. a. die Bildung von Milchsäure, die dritte ferner die Entstehung von Glykolsäure, Lävulinsäure, Milchsäure etc., überhaupt von Derivaten mit ein bis fünf Atomen Kohlenstoff leicht erklären.

In diesen Formeln ist also weder eine Aldehyd- noch eine Ketongruppe vorhanden, in den für Dextrose aufgestellten kann jedoch leicht Aldehydlagerung, in der Lävuloseformel ein Ketoncarbonyl entstehen, und vielleicht gelingt es V. MEYER, durch seine interessante Reaktion mit Hydroxylamin zu entscheiden, ob Keton- oder Aldehydgruppen im unveränderten Zucker vorhanden sind oder nicht.

In einer analogen Formel für Rohrzucker, z. B.:



sind keine mit Hydroxyl und Sauerstoff zu gleicher Zeit verbundenen Kohlenstoffatome mehr vorhanden, und dies stimmt mit der Indifferenz des Rohrzuckers gegen FEHLING'sche

\* Glykolsäure (ebenso Milchsäure) ist, wie Vf. sich davon überzeugt hat, wenn man sie vorsichtig mit Ammoniak neutralisiert und mit ammon-alkalischer Silberlösung versetzt, nicht im stande, innerhalb einiger Tage und in der Kälte Silber zu reduzieren.

Lösung und gegen kalte ammonalkalische Silberlösung. Beim Invertieren des Rohrzuckers mit Säure oder anderen Einwirkungen zerfällt dann diese Bildung, und stellen sich die beiden ursprünglichen Gruppen wieder her. Beim Milchzucker und der Maltose wäre dagegen die Bindung der beiden Komponenten auf andere Weise erfolgt, so daß noch ein mit Sauerstoff und Hydroxyl zugleich verbundenes leicht durch alkalische Metalllösungen oxydierbares Kohlenstoffatom vorhanden bleibt.

Ähnliche Formeln kann man für einige andere hierher gehörende Verbindungen, z. B. für Glykuronsäure, aufstellen. (Zschr. d. Ver. f. d. Rüß.-Zuck.-Ind. 20. 508—510.)

**W. K. Schoor**, Über die Bildung von Cyanwasserstoff. Nachdem der Vf. beobachtet hatte, daß bei der Behandlung von Pfefferminzöl mit Salpetersäure Cyanwasserstoff entsteht, versuchte er hierfür eine Erklärung zu finden. Die Beobachtung, daß sich bei der Darstellung von Amylnitrit eine beträchtliche Menge Blausäure bildet, führte ihn zu der Annahme, daß die sekundären Alkohole die Bildung dieser Säure veranlassen. Bald aber konnte er sich überzeugen, daß sich dieselbe Säure auch bildet, wenn Äthylalkohol mit Salpetersäure behandelt wird. Der Vf. verwirft die von SALZER gegebene Erklärung, daß die Gegenwart von Ammoniak in der angewendeten Salpetersäure die Ursache der Blausäurebildung sei; er konnte niemals Ammoniak in Salpetersäure nachweisen. Er macht darauf aufmerksam, daß die Substanzen, welche bei der Behandlung mit Salpetersäure Blausäure geben, auch Chloroform, Bromoform und Jodoform bilden und giebt eine Aufzählung zahlreicher Körper, von denen dies beobachtet wurde. Reiner Methylalkohol dagegen, welcher nach LIEBEN und BELOHOUTBEK kein Jodoform oder Chloroform giebt, bildet nach dem Vf. mit Kalk und Brom auch kein Bromoform, und ebenso wenig bei der Behandlung mit Salpetersäure Blausäure. Der Vf. nimmt deshalb an, daß alle diejenigen Substanzen, welche Chloroform, Jodoform oder Bromoform bilden können, auch Blausäure geben. Bei allen erwähnten Reaktionen muß die Blausäure als durch eine Gruppe  $C_2H_5$  erzeugt betrachtet werden, deren Auftreten er bei der Oxydation der betreffenden organischen Substanzen durch Salpetersäure annimmt. Aus derselben Gruppe würde dann auch das Chloroform, Bromoform, bez. Jodoform resultieren. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas. 2. 125—126.)

**P. F. Frankland und T. Turner**, Über die Einwirkung von Allyljodid auf Phenol bei Gegenwart von Zink oder Aluminium. (Journ. Chem. Soc. 43. 357. August; C.-Bl. 1883. 520.)

**A. Claparede und Watson Smith**, Über ein Nebenprodukt bei der Fabrikation von Aurin. (Journ. Chem. Soc. 43. 358. August; C.-Bl. 1883. 519.)

**Arthur Klepl**, Über die Produkte der trocknen Destillation von *p*-Oxybenzoesäure. *p*-Oxybenzoesäure zerfällt, wenn man sie destilliert, nur zur Hälfte in Phenol und Kohlen-säure. Hauptsächlich entstehen unter Abspaltung von Wasser *p*-Oxybenzoylparaoxybenzoesäuren, zuletzt *p*-Oxybenzid. In geringer Menge wird hierbei stets auch *p*-Oxybenzoesäurephenyläther gebildet. Das *p*-Oxybenzid liefert, der trocknen Destillation unterworfen, Phenylparaoxybenzoesäurephenyläther. Aus diesem kann leicht Phenylparaoxybenzoesäure gewonnen werden. *p*-Oxybenzoesäure und Oxybenzoesäure können leicht mittels englischer Schwefelsäure in Sulfonsäuren, und diese unmittelbar in sehr schwer lösliche, saure Kalisalze übergeführt und von der Schwefelsäure getrennt werden. (Journ. prakt. Chem. 28. 193—219.)

### Kleine Mitteilungen.

**Vinoline** von PARESI. Dies ist ein neues spezifisches Mittel zur Färbung der Rotweine und wurde dasselbe in den Journalen als rein und arsenikfrei gepriesen. 15 g dieses Vinolins in siedendem Wasser aufgelöst, geben einer Menge von 100 l Wasser eine schöne rubinrote Farbe. Vf. hat diese Substanz einer Analyse unterworfen und gefunden, daß selbe aus 2—3 Anilinfarben bestehe; die eine scharlachrot, die andere dunkel, und daß diese Vinoline gefährlicher sei als Fuchsin. (Weinlaube 1883. 245; Ind.-Bl. 20. 229.)

**Kabaths elektrischer Akkumulator**. Bei Herstellung dieses Akkumulators strebte Vf. danach, großes Ansammlungsvermögen bei geringem Gewichte der Batterie zu erreichen. Er stellte seine Zelle aus Bleibändern von 0,1 mm Dicke und 1 cm Breite her; die eine Hälfte derselben wird gleich in der gewünschten Länge von 36 cm zugeschnitten, die andere Hälfte von ursprünglich 56 cm Länge durch Rollen zwischen kanelierten Walzen auf 36 cm gebracht, 180—190 dieser flachen und gewellten Bänder werden abwechselnd über einander gelegt und das

Ganze in eine dünne Bleischeide gefügt, welche an den Längsseiten offen ist und nur oben und unten die Bänder umfaßt. Diese Scheide von 38 cm Länge, 9 cm Tiefe und 1 cm Breite hat sammt den Bändern 1 kg Gewicht. An das eine schmale Ende wird ein Bleistreifen angesetzt. Reihen von kleinen Löchern in der Scheide gestatten in der fertigen Batterie der Flüssigkeit, ungehindert herum zu strömen. Sechs solcher vertikaler Zellen in einem Glasgefäße bilden die „Laboratoriumsbatterie“ von 6 kg Gewicht, 12 Zellen von 35 kg Gewicht die größere, sogen. „industrielle“ Batterie. Neuerdings wählte Vf. eine dauerhaftere Form: hölzerne Tröge, innen mit Ebonit gefüttert, nehmen die Zellen auf, die entweder durch einen isolierenden Anstrich vom Holz getrennt sind, und deren flache Enden zwischen Ebonitstreifen emporgehen, oder die besser paarweise in gerippte Glasplatten eingesetzt sind, wobei dann die Endbleistreifen jedes Paares an entgegengesetzten Enden angebracht sind und nach Belieben zusammengefaßt werden können. Auch diese Batterie wird zu 6 kg und zu 25 kg im Preise von 24 M. und 60 M. hergestellt, doch auch in einer noch größeren Form. Diese Anordnung erlaubt, wie erwähnt, beliebige Verbindungen und ermöglicht, einzelne schadhafte Zellen mit Leichtigkeit herauszunehmen. Die Vorbereitung des Akkumulators geschieht wie bei dem ursprünglichen PLANTÉ'schen Akkumulator, nicht nach FAURE's Methode, wo bekanntlich von vorn herein abwechselnde Schichten von Blei und Mennige über einander lagern. Soll die Batterie vorbereitet und später geladen werden, so füllt man den Trog mit destilliertem Wasser unter Zusatz von 0,1 reiner Schwefelsäure und sendet einen Strom durch die Batterie, dessen Richtung man manchmal ändert, um eine vollkommene Oxydation aller Teile des Bleies zu erreichen. Dies dauert länger als das Vorbereiten der FAURE'schen Batterie, ist aber sicherer und gleichmäßiger. Es giebt leider kein besonderes Merkmal für das Ende der Operation. Als Elektrizitätsquelle werden gewöhnlich GRAMME'sche selbsterregende Dynamomaschinen verwendet, welche mit 800 Umläufen in der Minute von Gasmaschinen getrieben werden. Jede GRAMME-Maschine kann 30 Akkumulatoren in 3 Gruppen zu je 10 laden. Liegt dabei die Batterie mit den erregenden Elektromagneten in einem Stromkreise, so darf die elektromotorische Kraft des ladenden Stromes nicht unter ein gewisses Minimum sinken, da sonst die Richtung des Stromes umgekehrt werden könnte, die Akkumulatoren sich in den Stromerzeuger entladen und ernstliche Störungen in Leitern und Maschinen verursachen könnten. Um dies zu verhüten, bringt Vf. einen einfachen selbstthätigen Stromunterbrecher an, welcher den Stromkreis unterbricht, sobald der von der Maschine gelieferte Strom zu schwach wird. Werden dagegen die Batterie und die erregenden Elektromagnete in parallele Stromkreise gelegt, so wird in den der letzteren ein Rheostat und mittelst desselben soviel Widerstand eingeschaltet, daß eine nachtheilige Erhitzung in der Maschine nicht eintritt. Eine Umkehrung der Stromrichtung kann in diesem Falle nicht eintreten, da der Entladungsstrom in den erregenden Elektromagneten dieselbe Richtung hat wie der Maschinenstrom. Versuche im Conservatoire des Arts et Metiers ergaben, daß ein Akkumulator von 35 kg Gewicht 619 500 (?) Coulomb oder rund 500 000 Coulomb lieferte; dies ergibt bei 16 Ampère für die Sekunde 500 000 : 16 oder fast 9 Stunden Entladungsdauer. Es muß erwähnt werden, daß in diesen Berechnungen die Widerstände in den Leitern außer Acht gelassen sind; in der Praxis würden diese Widerstände die Zahl der neben einander geschalteten Akkumulatoren nicht beeinflussen, aber eine größere Zahl von Zellen in jedem Akkumulator erfordern. Eine große Beleuchtungsanlage mit dieser Sekundärbatterie ist in St. Denis vom Vf. für die Compagnie d'éclairage électrique ausgeführt worden. Die Compagnie des Forges et Chantiers daselbst, welche vorwiegend Eisenbahnen baut, beleuchtet ihre weiten Räume zur Verminderung der Feuergefahr elektrisch. Die 60e-Maschine läßt 12e für Beleuchtung verfügbar. Damit können nicht mehr als 10 WESTON'sche Bogenlampen durch eine WESTON'sche Maschine gespeist werden. Die WESTON-Maschine wird daher täglich vier Stunden benutzt, um 80 KABATH'sche Akkumulatoren, in zwei parallel geschalteten Reihen zu je 40, zu laden, die dann — etwa drei Stunden lang — den Strom für 30 MAXIM'sche Glühlampen liefern, welche in den Trocken- und Lackierräumen verteilt sind. Die Bürsten der WESTON-Maschine lassen sich zwar behufs Schwächung des Stromes leicht verstellen; doch mußte er beim Laden der Sekundärbatterie mit Leichtigkeit noch weiter geschwächt werden können, und es war ein Umschalter nötig, der den Strom den Lampen oder der Batterie zuführen kann. Zu ersterem Zwecke wurde ein Eisendrahtwiderstand in den Ladungsstromkreis gelegt. Ein selbstthätiger Stromunterbrecher in demselben Stromkreise verhütet die Entladung der Batterie, wenn die elektromotorische Kraft derselben größer wird als die der Maschine. In den Stromkreis der Glühlampen ist noch ein Widerstand eingeschaltet, welcher nach und nach verkleinert wird, wie die Batterie schwächer wird; so wird durch Regulieren mit der Hand die Stromstärke für die Glühlampen konstant erhalten. Die 10 Bogenlampen beleuchten die Sägerei; sie hängen etwa 6 m hoch. Die MAXIM'schen Lampen in dem Lackiersaale sind beweglich gemacht, indem in geeigneter Höhe vier Paar parallele Kupferdrähte gespannt sind, worauf T-förmige Kupferstücke gleiten, die durch isolierte Drähte mit den Klemmschrauben der Lampen verbunden sind, so daß letztere an jeden beliebigen Punkt getragen werden können. Die MAXIM-Lampen kosten jede acht M. und dauern etwa 1000 Stunden. Die ganze Anlage kostete 14 400 M. Die WESTON-Lampen geben 1000, die MAXIM-Lampen 90 Carcel Lichtstärke; das

Gas zu gleicher Lichtmenge würde nach Pariser Preisen 14,75 M. stündlich kosten. (ENGINEERING 34. 199; 35. 82; Pol. J. 247. 43.)

**Chemische Zusammensetzung der Banane in verschiedenen Graden der Reife**, von L. RICCIARDI. Der Vf. fand, daß diese Frucht des Pisang (*Musa sapientum*, L.), wenn sie noch grün ist, eine ziemlich große Menge Stärke, etwa  $\frac{1}{8}$  ihres Gewichtes enthält, die jedoch in der reifen Frucht verschwindet; der in den Früchten, die auf der Pflanze gereift sind, gebildete Zucker ist fast nur Rohrzucker, dagegen besteht der Zucker in Früchten, die vor der Reife gebrochen wurden und an der Luft gereift sind, zu  $\frac{4}{6}$  aus invertiertem Zucker und nur  $\frac{1}{6}$  ist Rohrzucker; die Gerbstoffe und organischen Säuren der grünen Früchte verschwinden bei der Reife.

Vf. ließ zwei Früchte an der Pflanze hängen, bis ihre Schale beinahe schwarz geworden war, dann entfernte er die Schale, zerquetschte das Fruchtfleisch in Wasser und behandelte in dem Apparate von SALLARON, der gewöhnlich zur Bestimmung von Alkohol im Weine dient, konnte jedoch keinen Alkohol darin auffinden.

Vf. schließt daraus, daß die von der Banane im dritten Stadium ihrer Reife erzeugte Kohlensäure nicht von einer geistigen Gärung herrührt, man kann sie jedoch auch nicht der Zersetzung der Gerbstoffe zuschreiben, da diese fast ganz in den reifen Früchten verschwunden sind. Die Erscheinungen bei dem Übergange der grünen Frucht zur Reife sind sehr verwickelt, es bedarf noch histologischer Studien über die verschiedene Beschaffenheit der Frucht, um zu erfahren, ob die Kohlensäureentwicklung etwa von Veränderungen herrührt, die sich in den Geweben ihrer dritten Periode erzeugen. (C. r. 95. 393; Arch. Pharm. [3.] 21. 469—70.)

**Über das Alkophyr und über die wahre und die sogen. Biuretreaktion**, von ERNST BRÜCKE. Vor längerer Zeit (70. 615) hat Vf. eine kurze Abhandlung veröffentlicht, in der er eine Substanz beschrieb, welcher er den vorläufigen Namen Alkophyr gab und welche in intensiver Weise die sogen. Peptonreaktion oder Biuretreaktion zeigte. Beide Namen werden bekanntlich promiscue gebraucht, nachdem man fand, daß Verdauungsprodukte, die man als Peptone bezeichnete, sich mit Kali und Kupferoxydsalzen in ganz ähnlicher Weise röteten, wie dies von Biuretlösungen bekannt war.

Sollte Biuret oder ein leicht in Biuret überzuführender Körper an dieser Reaktion beteiligt sein, so würde dies in Zusammenhang gebracht werden müssen mit der auffallend rasch eintretenden Vermehrung der Harnstoffausscheidung nach vermehrter Eiweißzufuhr; andererseits müßte es in Zusammenhang gebracht werden mit der von mehreren Seiten gemachten Angabe, daß Zufuhr von Ammoniaksalzen die Menge des ausgeschiedenen Harnstoffes vermehrt.

Daß nun Biuret als solches in dem vom Vf. dargestellten Alkophyr enthalten sei, war schon nach dem bisher Bekannten nicht zu vermuten; denn das Biuret wird weder durch Phosphorwolframsäure, noch durch Phosphormolybdänsäure, noch durch Jodquecksilberkalium gefällt. Andererseits hat Vf. gefunden, daß die Analogien zwischen der Peptonreaktion und der Biuretreaktion weiter gehen, als man bis jetzt gewußt hat.

Wenn man durch eine mittels Kali und Kupferoxyd rot gefärbte Biuretlösung anhaltend Kohlensäure leitete, so wurde die Flüssigkeit lasurblau und jede Spur von rötlich war verschwunden; durch Ätzkali aber ließ sich die rote Farbe wieder herstellen. Ganz ebenso verhielt sich eine Alkophyrlösung. Es ist ferner bekannt, daß man Biuret in konzentrierter Schwefelsäure auflösen kann und wieder daraus gewinnen, ohne daß es in seinen Eigenschaften verändert ist. Vf. hat nun auch Alkophyr in kalter konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst und eine Substanz aus der Lösung wieder gewonnen, die sich mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd noch ebenso rötete, wie Alkophyr und Biuret.

Es schien nun nicht unwahrscheinlich, daß im Alkophyr ein Atomkomplex vorhanden sei, der die besagte Reaktion bedingt, und daß dieser identisch sei mit dem Atomkomplexe, der die wahre Biuretreaktion hervorruft. Heutzutage zweifelt niemand mehr daran, daß die Tyrosinreaktionen des Eiweiß von einem aromatischen Atomkomplexe herrühren, der auch im Tyrosin enthalten ist und der nach O. NASSE'S Beobachtungen über die Verbreitung jener Reaktionen in allen einfach hydroxylierten aromatischen Verbindungen vorausgesetzt werden muß. So konnte es nicht unmöglich scheinen, Alkophyr oder einen Bestandteil desselben in Biuret überzuführen, und dadurch einen Zusammenhang zwischen der wahren und der sogen. Biuretreaktion nachzuweisen.

Des Vfs. Versuche in dieser Richtung haben aber bis jetzt nur negative Resultate ergeben. Er hat weder Biuret in Substanz erhalten, noch auch eine charakteristische, eine wahre Biuretreaktion.

Die gewöhnliche Art, die Biuretreaktion anzustellen, besteht bekanntlich darin, daß man die Biuretlösung mit Kali versetzt und eine geringe Menge Kupferoxydlösung hinzufügt, dann erscheint die rote Färbung. Diese Reaktion giebt das Alkophyr in derselben Weise.

Man kann aber die Biuretreaktion in einer anderen Gestalt anstellen, in der sie in ihrer

Eigenart viel deutlicher hervortritt, indem man die schön rot gefärbte Kupferverbindung, auf welcher sie beruht, zur Krystallisation bringt. Man fällt Kupfervitriollösung mittels Kalilösung und wäscht das gefällte Kupferhydroxyd aus. Dann bringt man etwas davon noch feucht auf einen Objektträger, fügt einige Krystalle von Biuret hinzu, bedeckt es mit einem Deckglase und füllt den noch übrigen Raum unter dem letzteren mit einem Tropfen Kalilösung aus. Das Biuret löst sich in der Kalilauge auf, und da, wo diese Lösung mit dem Kupferhydroxyd in Berührung ist, löst sie auch dieses, und zwar mit der bekannten roten Farbe auf.

Wenn man nun ein solches Präparat tagelang liegen läßt, so wittern am Rande rote Krystalle aus; sie sind teils zu Büscheln vereinigt, teils liegen sie unregelmäßig durcheinander. Von diesen gehen ähnliche rote Krystalle aus, die sich in dem Raume zwischen Deckglas und Objektträger erstrecken. Diese sind besser ausgebildet, meist schienenförmig, mit Endflächen, welche mit den beiden Längsseiten ungleiche Winkel bilden. Vf. fand an solchen, die horizontal zu liegen schienen und sich also allein für Messungen eigneten, für den spitzen Winkel Werte zwischen  $79^\circ$  und  $80^\circ$ , beziehungsweise für die stumpfen Werte zwischen  $101^\circ$  und  $100^\circ$ . Diese Krystalle zeigen einen auffallenden Pleurodichroismus. Sie sind nur schön rot, wenn man sie von der Fläche sieht. Sind sie um  $90^\circ$  gewendet, so zeigen sie eine blass gelbgrünliche Färbung. Ist Biuret im Überschufs vorhanden, so daß auch dieses herauskrystallisiert, so erscheinen sie in ihrer gewöhnlichen Farbe neben den farblosen Krystallen des Biuret, und zwar häufig so, daß sie denselben aufgewachsen sind. Alle diese Erscheinungen sind so charakteristisch, daß man nicht wohl etwas anderes damit verwechseln kann.

Vf. hat diese Krystalle später noch in einer anderen Weise dargestellt, die empfehlenswerter zu sein scheint. Er versetzte eine Kalilösung mit wenig Glycerin und fügte dann nur so viel von einer verdünnten Lösung von Kupfersulfat hinzu, daß er eine tiefblaue Flüssigkeit, aber keinen Niederschlag erhielt. In dieser Flüssigkeit löste sich Biuret mit schön roter Farbe, und beim langsamen Verdunsten schieden sich unter dem Deckglase die erwähnten roten Krystalle aus.

Es ist Vf. bisher nicht gelungen, aus dem Alkophyr ein Produkt zu erhalten, welches ihm solche Krystalle gegeben hätte. Wenn nun auch die Versuche in dieser Richtung vorläufig resultatlos geblieben sind, so hat Vf. doch einige anderweitige Beobachtungen gemacht, welche er hier mitteilen will, damit sie zur Kenntnis derjenigen kommen, welche sich mit der chemischen und physiologischen Untersuchung der Produkte der Pepsinverdauung beschäftigen.

## II.

Das Rohmaterial zu den Versuchen verschaffte sich Vf. in folgender Weise. Es wurde eine Verdauungsflüssigkeit angefertigt, bei der nur Phosphorsäure, keine Chlorwasserstoffsäure, zur Anwendung kam, und in dieser wurde gut mit Wasser ausgewaschenes Blutfibrin verdaut. Selbstverständlich wurde bei allen Versuchen nur Verdauungsflüssigkeit angewendet, welche selbst die Biuretreaktion nicht gab. Die Chlorwasserstoffsäure wurde vermieden wegen der Löslichkeit der Chloride in Weingeist. Die Verdauung wurde solange fortgesetzt, bis keine Zunahme in der Intensität der sogen. Biuretreaktion mehr bemerkt wurde. Hierauf wurde die Flüssigkeit filtriert und mit kohlensaurem Kalk abgedampft. Der letztere war erhalten durch Füllen von Chlorkalciumpulver mit kohlensaurem Natrium und war vollständig ausgewaschen. Der Abdampfungsrückstand wurde mit Weingeist ausgezogen, filtriert und vom Filtrate der Alkohol wieder abdestilliert. Der Rückstand in der Retorte war noch flüssig, wurde in eine flache Abrauchschale ausgeleert und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht.

Hier wie überall bei dieser Arbeit bediente sich Vf., wenn im Texte nichts anderes bemerkt ist, eines Weingeistes, der, mit dem österreichischen Alkoholometer untersucht, zwischen 94 und 95 Volumprocente zeigte\*. Dieses Alkoholometer bezieht seine Angaben auf Alkohol von 0,7951

\* Ein solcher Weingeist ist keineswegs der stärkste, in dem sich das Alkophyr noch löst. Vf. hat sich davon in folgender Weise überzeugen können. Er hatte einmal Alkophyr mittels Ätzbaryt vom Phosphorwolframniederschlag abgeschieden und filtriert. Der Filtrückstand wurde nicht ausgewaschen, sondern wochenlang mit dem Filter an der Luft erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann in der Wärme getrocknet. Schließlich leerte der Vf. das Pulver in einen dickwandigen Glaskolben und auf das zerschnittene Filtrum, dann trocknete er noch im Luftbade, anfangs bei  $100^\circ$ , dann bei  $110^\circ\text{C}$ . Der Kolben wurde verkorkt, rasch ausgekühlt und, nachdem dies geschehen war, unter den Vorstoß eines Kühlers gestellt, der eben über gebrannten Kalk destillierten Alkohol kondensierte. Nachdem sich der Kolben hinreichend gefüllt hatte, wurde er luftdicht verkorkt und mit einer Platte von Naturkautschuk verbunden. Nach drei Tagen, während Vf. den Inhalt des Kolbens öfter bewegt hatte, wurde filtriert, ein Teil des Filtrates abgedampft, der andere in einem Kolben luftdicht verschlossen. Der nur geringe Abdampfungsrückstand gab die Alkophyrreaktion. Vf. dachte nun, es könne etwa eine Barytverbindung vorhanden gewesen sein, welche sich in Alkohol leichter löste als das Alkophyr selbst, aber das war nicht der Fall, wenigstens war es nicht die Ursache des erhaltenen Resultates. Von dem in einem



spez. Gewicht bei 12° R. Vf. will auch in dem folgenden den Namen Alkophyr für einen in starkem Weingeiste löslichen, die Biuretreaktion gebenden Körper beibehalten, rechnet aber ebenso wenig wie früher darauf, reine Substanz in Händen gehabt zu haben; denn die Fällungen mit Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure oder Jodquecksilberkalium können ebensowenig zur Darstellung, als zur Charakteristik einer solchen dienen, da sie so zahlreiche Körper von ganz verschiedener chemischer Beschaffenheit niederschlagen.

Indem Vf. die bei verschiedenen Versuchen, das Alkophyr weiter zu reinigen, erhaltenen Produkte stets mit Kali und Bleiglätte auf ihren Gehalt an durch Blei direkt nachweisbaren Schwefel probierte, fiel es ihm auf, daß das Resultat sehr verschieden ausfiel, und in einem Falle so unbedeutend, daß er vermuten mußte, es sei aus den Verdauungsprodukten ein Körper zu erhalten, der mit Bleiglätte und Kali kein Schwefelblei giebt und doch die Biuretreaktion zeigt.

Einen solchen Körper habe Vf. in der That auf folgendem Wege gewonnen:

Er löste rohes Alkophyr, wie er es auf die oben erwähnte Weise erhalten hatte, in Wasser auf und fällte mit einer ziemlich konzentrierten Lösung von Platinchlorid in Wasser in größeren Intervallen solange aus, als noch etwas niedergeschlagen wurde. Nachdem der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hatte, wurde filtriert. In das Filtrat wurde ein Bleistab gestellt, der so lange darin stehen blieb, bis alles Platin reduziert war. Es wurde von neuem filtriert. Das Filtrat wurde mit viel Alkohol versetzt, wobei sich eine Bleiverbindung ausschied. Von dieser wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde nun mit basisch essigsaurem Blei vollständig ausgefällt und vom Niederschlage abfiltriert. Das Filtrat gab auf Zusatz von Ammoniak noch wieder einen Niederschlag, der aber wenig voluminös war. Auch von diesem wurde abfiltriert und das Filtrat mit Schwefelsäure entbleit. Die vom Bleisulfat abfiltrierte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak neutralisiert, der Alkohol abdestilliert und der Rest zur Trockne eingedampft. Schon der so erhaltene Rückstand verhielt sich beim Kochen mit Bleiglätte und Kali vollkommen negativ. Es bildete sich auch nicht die geringste Spur von Schwefelblei. Daß keine künstliche Entschwefelung stattgefunden hatte, war gewiß; denn die bleihaltige ammoniakalische Flüssigkeit war auch in dicken Schichten wasserhell geblieben und die Bleiniederschläge waren vollkommen weiß. Der Körper wurde noch weiter gereinigt. Er wurde mit Phosphorwolframsäure gefällt, dann der ausgewaschene Niederschlag mit Ätzbaryt zersetzt, und zwar hier wie anderswo bei dieser Arbeit in gewöhnlicher Zimmertemperatur. Es wurde filtriert, das Barium mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, vom Niederschlage abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht.

Der so erhaltene Rückstand war anscheinend wenig hygroskopisch. Nachdem er in dünner Schicht mehr als 24 Stunden in der Abrauchschale nur mit einer Glasplatte bedeckt gestanden hatte, zeigte er sich so hart und spröde, daß beim Auspressen mit einem scharfen Meißel die Splitter weit umherflogen. Er gab, in Wasser gelöst, eine sehr intensive Biuretreaktion, ließ bei Zusatz von mehr Kupferlösung den Überschuss an Kupferhydroxyd ungelöst, und seine Farbe ging nicht von purpur in violett über.

Nach dem Schmelzen mit Salpeter und Kali konnte ein Schwefelgehalt mittels salpetersaurem Baryt nachgewiesen werden, und auch die Untersuchung mittels Natrium und Nitroprussidnatrium gab ein positives Resultat. Ein Alkophyr mit ähnlichen, aber nicht ganz gleichen Eigenschaften hat Vf. auch noch auf anderem Wege erhalten. Er kochte eine Portion des erwähnten, mit Kalkcarbonat abgedampften Verdauungsgemisches, die schon einmal mit kaltem Weingeiste ausgezogen war, mit Weingeist aus und ließ den abfiltrierten Weingeist erkalten. Von dem, was sich beim Erkalten ausgeschieden hatte, filtrierte er ab und fällte das Filtrat mit einer weingeistigen Bleilösung, die er erhalten hatte durch Digerieren von Bleizucker mit Weingeist bei gewöhnlicher Zimmertemperatur.

Von dem Bleiniederschlage wurde abfiltriert und das Filtrat nochmals mit derselben weingeistigen Bleilösung gefällt, nachdem Vf. in dieselbe vorher trocknes Ammoniakgas geleitet hatte, das aus Salmiak und Ätzkalk bereitet und über Ätzkalk getrocknet war.

Von dem jüngst entstandenen Niederschlage wurde, nachdem ebenso wie das erste Mal vollständig ausgefällt war, und sich die Flüssigkeit vollständig geklärt hatte, abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Schwefelsäure entbleit, von schwefelsaurem Blei abfiltriert, das Filtrat mit Ammoniak

Kolben verschlossenen Reste des Filtrates nahm Vf. eine Portion und versetzte sie mit wenigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure; dann goß er davon in Pausen kleine Quantitäten in den Kolben zurück, bis ein herausgenommener Tropfen, auf feuchtes Lakmuspapier geworfen, einen entschiedenen roten Fleck hervorbrachte; aber es entstand keinerlei Fällung oder Trübung, auch nicht vorübergehend.

Nun wurde der Weingeist auf seinen Gehalt untersucht, der im weiteren Verlaufe der Destillation gewonnen und in derselben Weise aufbewahrt war, der also sicher nicht stärker sein konnte, als der, welcher hier zur Alkophyrextaktion gedient hatte. Er zeigte am österreichischen Alkoholometer nahezu 99 Volumprocente an, etwa 98,8.

neutralisiert, nochmals filtriert und vom Filtrate der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wurde, nachdem in der Abrauchschale der Rest des Alkohols verjagt war, mit Wasser versetzt, filtriert, mit Phosphorwolframsäure gefällt, der Niederschlag mit Ätzbaryt zersetzt, filtriert und in das Filtrat Kohlensäure eingeleitet. Dann wurde vom Bariumcarbonat abfiltriert und das Filtrat eingedampft.

Auch dieses Alkophyr war frei von sogen. bleischwärendem Schwefel, enthielt aber noch solchen, der durch Schmelzen mit Salpeter und Kali und der mittels Nitroprussidnatrium nachgewiesen werden konnte.

Auch dieses Alkophyr gab nur Purpurfarbe bei der Biuretreaction, als schon trotz vielfachen Umschüttelns sich blaue Flocken von Kupferhydroxyd zu Boden senkten. Wenn Vf. aber große Mengen von Kupfersulfat hinzugesetzt hatte, so daß ein reichlicher Niederschlag von Kupferhydroxyd den unteren Teil des Reagierglases füllte, so blieb die darüberstehende Flüssigkeit nach dem Umschütteln violett. Vf. weiß nicht, ob dies davon herrührte, daß das Kupfer eine neue Verbindung einging, oder davon, daß unsichtbar kleine Teile von Kupferhydroxyd suspendiert blieben, doch ist ihm letzteres nicht wahrscheinlich, da sich das Kupferhydroxyd sehr vollständig abzusetzen pflegt.

Vf. weiß auch nicht, ob das mit Platinchlorid ausgefällte Alkophyr sich ebenso verhält, denn er hat den Versuch mit demselben nicht in dieser Weise angestellt, und beide Präparate erwiesen sich als nicht identisch. Die wässrige Lösung des zuletzt erhaltenen wurde noch durch Platinchlorid gefällt. Anfangs löste sich zwar der Niederschlag wieder auf, bei Zusatz von mehr Platinchlorid aber wurde er bleibend. Vf. kann deshalb das Umgehen der Ausfällung mit Platinchlorid bei der Reinigung des Alkophyrs nicht empfehlen, obgleich auch ohne dieselbe ein Produkt erhalten werden kann, welches frei ist von bleischwärendem Schwefel.

Immerhin bleibt bei dem Mangel sonstiger Hilfsmittel das Verhalten eines Alkophyrlösung gegen Kupferoxyd und Kali wertvoll für die Beurteilung ihrer Reinheit. Alkophyrlösungen die, mit Kali versetzt, beim successiven Hinzufügen einer verdünnten Kupfersulfatlösung nicht nur von rot in purpur, sondern auch von purpur in violett übergehen, sind immer unrein, denn es giebt, wie wir sehen werden, Alkophyrlösungen, welche diesen Übergang nicht zeigen, sondern noch vor demselben jeden Überschuss von Kupferhydroxyd ungelöst ausscheiden. Da es sich hier um Farbenunterschiede handelt, so will Vf. den Namen Purpur strenger begrenzen.

(Fortsetzung folgt.)

---

**Inhalt:** Bloxam, C. L., Reduktion von Ferrieyankallum durch Cyankallum 678; Silbernitrocyanid 678. — Brücke, E., Alkophyr 686. — Claparede, A., und W. Smith, Nebenprodukt von der Fabrikation von Aurin 688. — Cleve, P. T., Samarium 678. — Dervin, E., Darst. des Phosphoroxychlorides 676. — Franchimont, A. P. N., Einfluß des Salpetersäureanhydrids auf Amidokörper 680. — Frankland, P. F., und T. Turner, Einw. von Allyljodid auf Phenol 683. — Gladstone, J. H., u. A. Tribe, Elektrolyse der Schwefelsäure 673; Wiedergewinn. von Jod aus Jodrückständen 673; Einw. des Kupferzinkpaares auf Stickoxyd 676; Reduzierende Wirkung von Bleischwamm 678; Einw. des Kupferzinkpaares auf Hydroxylamin 680; Einw. von Licht und Wärme auf Zucker 681. — Guyard, A., Jodstickstoff 673. — Habermann, J., Basische Sulfate 678. — Hensgen, C., Einw. von Chlorwasserstoffsäure auf Sulfate 677. — Kabath's elektrischer Akkumulator 688. — Klepi, A., Produkte der trocknen Destillation von p-Oxybenzoes. 683. — Lecoq de Boisbaudran, Abscheidung des Galliums 678. — Lippmann, E., und E. Fleissner, Azyline 681. — Masson, O., Einw. von salpetriger Säure auf Glycerin 679. — Ost, H., Pyridin im käuf. Ammoniak 675. — Otto, R., Einw. von Arsenwasserstoff auf Silberazidlösungen 678. — Paresi, Vinoline 683. — Palmieri, P., Reing. von Schwefelkohlenstoff 677. — Pendleton, J. H., Antimonpentajodid 676. — Ricciardi, L., Banane 685. — Sarrau, E., Kritischer Punkt des Sauerstoffes 673. — Schoor, W. K., Bildung von Cyanwasserstoff 683. — Shaw, S., Darst. der Pentathionate und Existenz der Pentathionsäure 673. — Smith, W., Existenz der Pentathionsäure 673. — Tollens, B., Verh. der Dextrose zu ammoniakalischer Silberlösung 681. — Tyndall, J., Neue Ähnlichkeit zwischen Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff 677. — Veley, V. H., Zersetzung des Ammoniumnitrates durch Hitze 678. — Waage, A., Einw. von Ammoniak auf Propionaldehyd 679.

---

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

---

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

---

Hierzu ein Beiblatt.

# Chemisches Centralblatt.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische u. technische Chemie.

1883.

Beiblatt.

24. Oktober.

Alle auf das Beiblatt bezüglichen Mittheilungen, Anfragen und Zusendungen sind zu richten an die Buchhandlung LEOPOLD VOSS in Hamburg, Hohe Bleichen 18.

Inserate werden mit 20 Pf. für die gespaltene, mit 40 Pf. für die durchlaufende Petit-Zelle berechnet. Bei größeren Inseraten und mehrmaligen Wiederholungen tritt entsprechende Ermäßigung des Preises ein. Beilagen nach Übereinkunft.

## Neu erschienene Bücher.

**Analisi dell'antica fonte di Pejo.** 8. (11 pag.) Brescia.

**Apothekerkalender** für das Deutsche Reich auf das Jahr 1884. Herausg. von O. Schlickum. 16. Leipzig. Gebunden M. 2.—

**Bachmann, O.,** Unsere modernen Mikroskope und deren sämtliche Hilfs- und Nebenapparate für wissenschaftl. Forschungen. 8. München. Gebunden M. 6.—

**Bartoli, A., & G. Papasogli,** Su la elettrolisi delle soluzioni di fenolo con elettrodi di carbone e di platino. 8. (24 pag.) Pisa.

(S.-A. aus Nuovo Cimento. 3. Serie. Vol. XVI. Fascio. di Maggio e Giugno 1883.)

**Benedikt, R.,** Die künstlichen Farbstoffe (Theerfarben). 8. Cassel. Gebunden M. 9.—

(Allgemeine Waarenkunde und Rohstofflehre. 2. Band.)

**Brezina, A.,** Krystallographische Untersuchungen an homologen und isomeren Reihen. 1. Theil. Methoden. 8. Wien. M. 16.—

**Butte, L.,** Étude de physiologie expérimentale. Recherches sur les variations de l'exhalation pulmonaire de l'acide carbonique (influence de quelques médicaments et de certains états déterminés expérimentalement). 8. (90 pag.) Mayenne.

**Catalogue** de l'exposition internationale d'électricité. Vienne 1883. 8. Vienne. M. 2.—

**Consani, E.,** Caffè e thè. Notizie. 18. (37 pag.) Livorno.

Per nozze Lang-Webb-James.

**Conseils aux vigneron**s pour le sucrage des vendanges et des marcs de raisins. 8. Paris. 75 cent.

**Crüger, J.,** Lehrbuch der Physik. 5. Aufl. 8. Leipzig. M. 4.50.

**Degen, L.,** Der Typhus und die Verunreinigung des Bodens. 8. München. M. 4.—

**Dorner, H.,** Grundzüge der Physik. 5. Aufl. 8. Hamburg. M. 3.—

**Dubois, F.,** Explication du tableau des éléments chimiques. 12. (8 pag.) Chartres.

**Dubois, F.,** Explication du tableau des éléments chimiques et de ses Figures symboliques. 12. (20 pag.) Chartres.

**Duclaux, Chimie biologique** s. Encyclopédie chimique.

**Ehrenwerth, J. v.,** Die Regenerierung der Hochofen-Gichtgase. 8. Leipzig. M. 2.—

**Encyclopédie chimique**, publiée sous la direction de M. Frémy, de l'Institut. T. IX. Chimie biologique et chimie physiologique. 2. section: Chimie des végétaux, par M. Frémy. 1. Fasc.: Structure de la plante. 8. (pag. 1 à 166. Paris.

— T. IX. 1. Section: Chimie biologique par M. Duclaux. 8. (VIII—908 pag.) Avec 111 fig. Paris.

**Fasbender, F.,** Die mechanische Technologie der Bierbrauerei und Malzfabrikation. 2. Band. 2. Lieferung. 4. Leipzig. M. 3.—

**Förster, M. v.,** Versuche mit komprimierter Schießbaumwolle in der Schießbaumwoll-Fabrik Wolff & Co., Walesrode. 8. Berlin. M. — 60.

**Frémy, Chimie des végétaux** s. Encyclopédie chimique.

**Freudenberg, M.,** Die auf der Bleihütte bei Ems zur Gewinnung des Flugstaubs getroffenen Einrichtungen. 8. Ems. M. 2.50.

**Juñ, B.,** Lehrbuch der Physik und Chemie für Volks- und Fortbildungsschulen, sowie zur Selbstbelehrung. 1. Heft. Physik. 8. Erlangen. M. 1.20.

**Gladstone, J. H., and A. Tribe,** The Chemistry of the Secondary Batteries of Planté and Faure. 12. London. 2s. 6d.

**Gläser, C.,** Praktischer Branntweinbrennereibetrieb auf seinem gegenwärtigen Höhepunkte. 3. Aufl. Herausg. v. D. S. K. Lorenzen. 8. Halle. M. 6.—

**Guerin, G.,** Essai chimique sur la taurine et extraction d'une ptomaine sulfurée de l'urine. 8. (44 pag.) Lyon.

**Habich, G. E., und E. Johannesson,** Brauerei-Atlas. Enthaltend vollständige Brauerei-Anlagen, sowie Maschinen und Geräthe. 4. Aufl. Herausgegeben von G. Behrend. Fol. Halle. M. 20.—

**Handwörterbuch der Chemie.** 6. Lieferung.  
8. Breslau. M. 3.—

(Encyklopädie der Naturwissenschaften. 2. Abth.  
17. Lfg.)

**Heinze R.**, Anleitung zur chemischen Untersuchung und rationellen Beurtheilung der landwirthschaftlich wichtigsten Stoffe. 8. Wien. M. 3.25.

**Heliochromie**, die. Das Problem des Photographirens in natürlichen Farben. Eine Zusammenstellung der hierauf bezügl. Arbeiten von Becquerel, Niépce und Poitevin. 8. Düsseldorf. M. 1.50.

**Katalog** der internationalen elektrischen Ausstellung in Wien 1883. 8. Wien. M. 1.20.

**König, J.**, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. 2. Band. Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, ihre Herstellung, Zusammensetzung und Beschaffenheit, ihre Verfälschungen und deren Nachweisung. 2. Aufl. 8. Berlin. Gebunden M. 20.—

— — Procentische Zusammensetzung und Nährgehalt der menschlichen Nahrungsmittel. Graphisch dargestellt. 3. Aufl. Fol. Berlin. M. 1.20.

**Krätzer H.**, Chemische Unterrichtsbücher. 13. Brief. 8. Leipzig. M. 1.—

**Lamberti, P.**, Miscellanea sul problema dell'acqua potabile per Ivrea dal punto di vista igienico. Lettera aperta ai signori ingegneri G. Lomaglio e L. Jona. 8. (15 pag.) Ivrea.

**Landolt, H.**, und **B. Börnstein**, Physikalisch-chemische Tabellen. 8. Berlin. Gebunden M. 12.—

**Ledebur, A.**, Lehrbuch der Eisenhüttenkunde. 2. Abthlg. Das Roheisen und seine Darstellung. 8. Leipzig. M. 13.—

**Leger, A.**, Les Eaux de Marseille et les Eaux de Lyon; les Variations hydrométriques des eaux filtrées du Rhône. 8. (11 pag.) Lyon.

**List, E.**, Die Schwefelsäure im Weine. Vortrag. gr. 8. Würzburg. M. —.70.

**Lormé, G. E.**, Nouveau manuel complet du Savonnier, ou Traité pratique de la fabrication des savons etc. Nouvelle édit., entièrement refondue. 2 vol. 18. Paris. 9 fr.

**Macdonald, J. D.**, Guide of the Microscopical Examination of Drinking Water. With an Appendix on the Microscopical Examination of Air. 2. edit. 8. London. 7 s. 6 d.

**Marco, F.**, Elementi di fisica per licei, istituti tecnici, scuole tecniche e magistrali. Vol. II. Magnetismo ed elettricità. Con 130 figure. 8. Torino. L. 2.50.

**Mittheilungen**, chemisch-techn., der neuesten Zeit, ihrem wesentlichen Inhalte nach zusammengestellt. Begründet von L. Elsner. Fortgeführt von F. Elsner.

3. Folge., 4. Band. Die Jahre 1882—1883. 6. (Schluss-) Heft. 8. Halle.

M 1.—

**Müller, J.**, Ueber den Alkohol. Vortrag. 2. Aufl. 8. Berlin. M. —.80

(Sammlung gemeinverständlicher wissenschaftlicher Vorträge, herausgeg. v. R. Birchow u. F. v. Seltendorff. 41. Heft.)

**Morière**, Note sur une maladie des pomiers causée par la fermentation alcoolique de leurs racines. 8. (8 p.) Rouen.

**Obermaier & Co., O.**, Neue Methode und Apparat zur Behandlung (Waschen, Färben etc.) von Gespinnstfasern, Gespinnsten und Geweben aller Art. 8. Berlin. M. —.50.

**Parize**, Note sur l'emploi des huiles de pétrole dans les laboratoires de chimie. 8. (6 pag.) Morlaix.

**Physik**, die, im Dienste der Wissenschaft, der Künste und des praktischen Lebens. Herausgeg. von G. Krebs. 1. Bfg. 8. Stuttgart. M. 2.—

**Richter, R.**, Zinn, Zinn und Blei. Eine ausführliche Darstellung der Eigenschaften dieser Metalle, ihrer Legirungen untereinander und mit andern Metallen u. s. w. 8. Wien. M. 3.25.

**Richter, M. M.**, Tabellen der Kohlenstoffverbindungen, nach deren empirischer Zusammensetzung geordnet. 8. Berlin. M. 11.—, geb. M. 12.

**Riggs, R. B.**, Diäthylparatoluidin und Salpetersäure. 8. Göttingen. M. —.60.

**Roiti, A.**, Elementi di fisica. Libro di testo per i licei. Vol. IV. Con 219 incis. 16. Firenze. L. 3.50.

**Roux, J. P.**, La fabrication de l'alcool, la rectification. Avec 15 fig. 8. Paris. 3 fr.

**Rundschau**, elektrotechnische. Herausg. Th. Stein. 1. Jahrgang. 1883/84. (12 Nrn.) No. 1. 4. Halle. Vierteljährlich M. 1.50.

**Savonnerie**, la. Revue spéciale de l'huile, la savonnerie et la stéarinerie. Red. A. Engelhardt. 1. Année. 1883/84. (24 Nummern.) No. 1. 4. Leipzig. Halbjährlich M. 20.—

**Schubert, H.**, Das Lichtpaßverfahren oder die Kunst, genaue Copien mit Hilfe des Lichtes unter Benutzung von Silber-, Eisen- und Chromsalzen darzustellen. 8. Wien. M. 1.50.

**Schultz**, Die westphälische Kohlen-Industrie. F. Peters, Über die Aufbereitung der Kohlen im Ruhrbassin. 8. Dortmund. M. 1.50.

**Urbanitzky, A.**, Ritter von, Die Electricität im Dienste der Menschheit. 1.—3. Bieg. 8. Wien. a M. —.60.

**Wein-Revue**, allgemeine. Wochenschrift für Weinhandel, Weinbau und Keller-

technif. 1. Jahrg. 1883/84. (52 Nrn.).  
No. 1. 4. Rätz. Vierteljähr. R. 2.50.  
**Wurtz, Ad.,** Leçons élémentaires de chimie moderne. 5. édit. Avec 133 fig.  
18. Paris. 9 fr.

### Vermischte Notizen.

Die Bilanz der Chemischen Fabriken Hamburg-Staffsfurt, vorm. Thörl und Heidtmann, A. G. ergibt, für das Geschäftsjahr 1. Juli 1882/83 einen Reingewinn von M. 195,693.80. Die Dividende ist auf  $16\frac{1}{2}\%$  oder M. 98.— p. Aktie festgesetzt. Der Reservefond beträgt jetzt 30% vom Aktien-Kapital; derselbe wird statutengemäß nicht weiter erhöht, so daß die Aktionären künftighin die volle Dividende gezahlt wird, also bei gleicher Prosperität 3—4% mehr als bisher. (H. B. H.)

Die Internationale elektrische Ausstellung in Wien war bis zum 3. Oktb. von über 500000 Personen besucht. Die in der Ausstellung befindliche elektrische Eisenbahn von Siemens und Halcke wurde in den ersten 4 Wochen ihres Betriebes von über 100000 Personen benutzt.

In diesem Jahre fanden zwei General-Versammlungen deutscher Papier-Fabrikan ten statt. Die eine in München am 13. Juni veranstaltet von dem Verein deutscher Papier-Fabrikan ten beschäftigte sich u. a. mit der Reinigung der Abwässer von Papier-Fabriken. Direktor Arndt (Einsiedel) bricht eine Lanze für den Schurichtschon Apparat (D. R. Patent). An der Debatte beteiligten sich Dr. Renk, Assistent am hygienischen Institut München, Dr. Härlin, welcher den besagten Apparat nicht empfiehlt und Schuricht selbst. — Die zweite Versammlung (VIII. General-Versammlung des Vereins deutscher Buntpapier-Fabrikan ten) fand am 24. September in Berlin statt, aus der wir die Diskussion über das Giftfarbengesetz und dessen Behandlung im Reichstage hervorheben. Referenten waren Carl Hofmann, Redakteur der Papier-Zeitung, und der Vorsitzende des Vereins, Kommerzienrat Dessauer (Aschaffenburg). Die Verhandlungen befinden sich in der Papier Ztg. No. 39. 1324 und No. 40, 1353.

Die Deutsche Kommission zur Erforschung der Cholera in Ägypten unter Führung des Mitgliedes des Kaiserlichen Gesundheits-Amtes, Geheimen Reg. Rat Dr. Robert Koch, scheint mit Erfolg gearbeitet zu haben. Wie aus der Presse hervorgeht, soll einem Berichte an den Reichskanzler zufolge ein bestimmter stäbchenartiger Mikroorganismus gefunden worden sein, welcher sich hauptsächlich im Darm Cholekranker vorfindet. Da für das Studium der Lebensbedingungen dieses Bacillus, sowie seiner Sporenbildung und Überimpfung

resp. Übertragbarkeit auf andere Tiere, Indien; das Heimatland der Cholera, mehr geeignet erscheint, als Ägypten, wo die Cholera im Erlöschen ist, so hat sich die Kommission nach Indien begeben. Die französische Kommission hat ihre Heimreise bereits angetreten. Ob dieselbe ein Resultat erzielt hat, ist unbekannt. Das in Ägypten an der Cholera verstorbene Mitglied der letztern, Thuillier, ist von Hause aus Chemiker und gehörte zu den begabtesten Schülern Pasteurs. Thuillier war von Pasteur im Jahre 1881 nach Deutschland geschickt worden, um die Milzbrandimpf-Versuche auf dem Dominium Pakisch bei Halle mit ausführen zu helfen.

Der Professor an der Straßburger Universität, Dr. E. Groth, hat seine Entlassung genommen. An seine Stelle kommt Prof. Dr. Bücking aus Kiel. Der Dozent an der technischen Hochschule, Dr. L. Elster, ist zum außerordentlichen Professor der philosophischen Fakultät in Königsberg ernannt worden.

Die Weinbergsbesitzer und Weinhändler des Moselthales haben an den Reichstag eine Petition wegen Einschränkung der Kunstweinfabrikation eingereicht.

Am 15. d. M. feierte der rühmlichst bekannte Physiologe an der Berliner Universität, Prof. Dr. Emil Du Bois-Reymond, sein 25jähriges Professoren-Jubiläum. Zu diesem Feste ward eine Büste des Jubilars angefertigt und soll ein Jubelband des Archivs für Anatomie und Physiologie mit Abhandlungen von früheren Schülern erscheinen.

Professor Vogel, Lehrer der Photographie an der technischen Hochschule in Berlin, welcher sich unter den deutschen Gästen zur Eröffnung der Northern-Pacific-Bahn befand, hat einer Einladung der Nationalen Photographischen Gesellschaft in Nordamerika zu deren Jahreskongresse in Milwaukee Folge geleistet und ist mit den größten Ehrenbezeugungen daselbst überhäuft worden. Der Schriftführer der Gesellschaft, E. Wilson aus Philadelphia, überreichte dem Gaste einen Prachtband des ersten Exemplars der eben vollendeten englischen Übersetzung des Vogelschen Buches: „Die Fortschritte der Photographie seit dem Jahre 1879“, nachdem der Präsident des Kongresses, Beebe aus Chicago, den deutschen Gelehrten herzlich bewillkommen hatte. Abends wurde Vogel in seinem Hotel durch eine Serenade überrascht, die mit „der Wacht am Rhein“ schloß. Tags darauf hielt der Gefeierte einen von den Anwesenden des Kongresses mit Beifall aufgenommenen Vortrag.

## Anzeigen.

Buchhandlung für wissenschaftliche  
Litteratur

**Sortiment und Antiquariat**  
**Gustav Fock in Leipzig**

Neumarkt 41 — Grosse Feuerkugel  
liefert zu den günstigsten Bedingungen

**In- und ausländische Litteratur**

Grosses Lager

antiquarischer und neuer Werke, insbeson-  
dere auch aus dem Gebiete der

**Chemie u. Chemischen Technologie.**

Prompte Bedienung. Preisbilligst, doch fest.

Preisfragen beantworte ich gern!

**Litterarische Auskünfte bereitwilligst.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig.

### General-Register

zum

**Chemischen Central-Blatt**

III. Folge. I—XII. Jahrgang.

(1870—1881.)

Bearbeitet von

**Prof. Dr. Rud. Arendt,**

Redakteur des Chemischen Central-Blattes.

Lex. 8. 1883. Preis 30 Mark.

Verlag von **Friedrich Vieweg und Sohn**  
in **Braunschweig.**

(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Soeben erschien:

**Graham-Otto's Ausführliches Lehr-  
buch der anorganischen Chemie.**  
Neu bearbeitet von Prof. Dr. A.  
Michaelis. Fünfte umgearbeitete  
Auflage. In vier Abtheilungen.  
Mit zahlreichen in den Text ein-  
gedruckten Holzstichen und mehre-  
ren Tafeln, zum Theil in Farben-  
druck. gr. 8. geh. Dritte Ab-  
theilung. Erste Hälfte. Preis  
12 Mark.

Soeben ist erschienen und durch alle Buchhand-  
lungen (auch zur Ansicht) zu beziehen:

**M. M. Richter, Tabellen der Kohlenstoff-  
verbindungen, nach deren empirischer  
Zusammensetzung geordnet.**

Gr. 8<sup>o</sup>. 33 Bogen. Geh. M. 11,00, geb. M. 12,00.

Verlag von **Robert Oppenheim** in Berlin.

Im Verlage von **Eduard Trewendt** in Breslau erschien soeben:

## Handwörterbuch der Chemie

herausgegeben von

**Professor Dr. Ladenburg**

Unter Mitwirkung von

**Dr. Berend, Dr. Biedermann, Prof. Dr. Drechsel, Prof. Dr. Emmerling, Prof.  
Dr. Engler, Prof. Dr. Gnehm, Prof. Dr. Heumann, Prof. Dr. Jacobsen, Prof.  
Dr. Pringsheim, Prof. Dr. v. Richter, Dr. Rügheimer, Prof. Dr. Salkowski,  
Prof. Dr. Tollens, Prof. Dr. Weddige, Prof. Dr. E. Wiedemann.**

**I. Band. Mit Holzschnitten.**

Lex. 8. 45 Bogen. Preis 18 Mk., Hlbfrz. gebd. 20,40 Mk.

Das Werk wird 4—5 Bände umfassen, die in rascher Folge erscheinen werden.  
Jährlich soll mindestens ein Band herausgegeben werden. Jede gute Buchhandlung  
ist in der Lage den ersten Band vorzulegen und nimmt Bestellungen auf die  
Fortsetzung an. Prospekte gratis und franko.



**FULFORD'S**  
**Magnetische Eisenfarben**

REFERENZ: WAR OFFICE, LONDON.

Das einzige je anerkannt von der Englischen Regierung  
zum dauernden Gebrauch angenommene Fabrikat.

**Ersatz für Mennig und Oeldeckfarben.**

Schutz gegen Rost. — Zieht keine Blasen.

Ausschliesslicher Vertrieb für den Continent:

**J. LEVY JR. — 14 Neuer Wandrahm, Hamburg,**  
und durch dessen General-Agenten.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

## REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

### Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

## Wochenbericht.

### 4. Organische Chemie.

**P. van Romburgh**, Über einige Nitroderivate der Mono- und Dialkylaniline. Mehrere Nitroderivate des Dimethylanilins sind bekannt, und zwar sind besonders die Mono- und Dinitroderivate untersucht worden: z. B. das p-Mononitrodimehtylanilin (WEBER, SCHRAUBE, WURSTER); die Dinitromethylaniline (KRELL, SCHRAUBE, WEBER und MERTENS). KRELL giebt an, auch ein Trinitrodimehtylanilin, welches bei 115° schmilzt, erhalten zu haben. LEYMAN hat ein Dinitromonomethylanilin untersucht, welches er durch Behandlung des Dinitrodimehtylanilins mit Brom oder durch Einwirkung von  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol auf Monomethylamin bei 100° erhielt. Ein Nitroäthylanilin wurde vor einigen Jahren von WEBER dargestellt, welcher Äthylacetanilid mit Salpetersäure behandelte, und endlich erhielten LIPPMANN und FLEISSNER ein Nitrodiäthylanilin.

Der Vf. hat einige andere Nitroderivate der Mono- und Dialkylaniline dargestellt, welche den Gegenstand der vorliegenden Mitteilung bilden.

Über das  $\alpha$ -Dinitrodiäthylanilin wurde schon früher (S. 409) berichtet.

Das  $\alpha$ -Dinitromonomethylanilin entsteht leicht, wenn man eine alkoholische Lösung von Monoäthylamin in eine warme Lösung von  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol in Alkohol gießt; nach dem Erkalten erhält man gelbe, bei 113–14° schmelzende Krystalle. Die Analyse ergab die Formel  $C_6H_4(NO_2)_2NHCH_3$ . Es ist löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und Äthylacetat, wenig löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff und fast unlöslich in Petroleumäther und Wasser. Mit konzentrierter Kalilauge entwickelt es Monoäthylamin, und die Flüssigkeit scheidet lange Nadeln von  $\alpha$ -Dinitrophenolkalium ab.

Das  $\alpha$ -Dinitromonomethylanilin wurde von LEYMAN (Ber. 15. 1234) dargestellt. Man erhält es auf leichtere Weise, wenn man statt Dinitrochlorbenzol das Bromderivat anwendet. In diesem Falle geht die Reaktion schon in der Kälte oder bei etwas erhöhter Temperatur von statten. Die Reaktion ist sehr empfindlich und kann mit Erfolg zur Auffindung geringer Spuren von Monomethylamin dienen. Eine alkoholische Lösung, welche 2,5 mg des Amins enthält, giebt noch einen Niederschlag in hinreichender Menge, um den Körper durch seinen Schmelzpunkt (178°) zu charakterisieren. Ammoniak ist unter denselben Umständen ohne Einwirkung.

*Trinitromonomethylanilin (Methylpikramid)*. Pikrylchlorid reagiert ziemlich leicht auf Ammoniak und auch auf andere Amine nach den Versuchen von CLEMM (Journ. prakt. Chem. 109. 156). Diese Reaktion scheint in der Industrie verwertet zu sein. Das Monomethylamin, in alkoholischer Lösung mit einer warmen alkoholischen Lösung von Pikrylchlorid gemischt, giebt ein Produkt von hellgelber Farbe, welches in Form von Nadeln, die bei 110–111° schmelzen, krystallisiert. Man muß Sorge tragen, nur einen geringen Überschuss von Methylamin hinzuzufügen, weil sich sonst die Lösung braun färbt und man nur eine schlechte Ausbeute eines unreinen Produktes erhält. Die Analyse ergab die Formel  $C_6H_3(NO_2)_3NHCH_3$ . Das Trinitromonomethylanilin löst sich sehr leicht in Benzin und scheidet sich daraus in schönen großen Krystallen ab. Mit alkoholischem Kali entwickelt es Methylamin.

Das *Trinitrodimethylanilin* (*Dimethylpikramid*) erhält man leicht, wenn man eine überschüssige alkoholische Lösung von Dimethylamin in eine warme alkoholische Lösung von Pikrylchlorid gießt. Es entsteht sogleich ein krystallinischer Niederschlag, dessen Menge sich noch bei der Abkühlung vermehrt; Schmelzpunkt 138°. Die Stickstoffbestimmung stimmt mit der Formel  $C_6H_3(NO_2)_3N(CH_3)_2$ . Das Dimethylpikramid löst sich leicht in Benzin, aus welchem es in freiwilliger Verdunstung in schönen durchsichtigen Tafeln krystallisiert; es ist ziemlich löslich in siedendem Alkohol, Aceton, Chloroform und Äthylacetat, schwer löslich in Äther, kaltem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther. Mit Kali erhitzt färbt es sich rot und entwickelt Dimethylamin unter Bildung von Pikrinsäure. Es ist sehr wenig löslich in rauchender Salzsäure; in Schwefelsäure löst es sich farblos und wird durch Wasser aus dieser Lösung unverändert wieder abgeschieden. Die Bildung dieser schönen Substanz kann als empfindliche Reaktion auf Dimethylamin dienen, denn noch mit sehr geringen Mengen dieser Base erhält man einen ziemlich beträchtlichen Niederschlag. Indessen muß man einen kleinen Überschuss des Amins anwenden. In umgekehrtem Falle ist das Produkt mit einer anderen Substanz verunreinigt, welche man in reinem Zustande erhält, wenn man überschüssiges Pikrylchlorid anwendet; dieselbe besteht aus einer Verbindung von gleichen Molekülen Pikrylchlorid und Trinitrodimethylanilin und hat den Schmelzpunkt 113–114°. Um das Chlor darin zu bestimmen, behandelte Vf. die Substanz mit einer überschüssigen, warmen, alkoholischen Lösung von Dimethylamin, filtrierte nach dem Erkalten, verjagte den Alkohol und behandelte den Rückstand mit Wasser, woraus das Chlor durch Silbernitrat gefällt werden konnte. Die Chlorbestimmung ergab die Formel:



*Trinitromonoäthylanilin* (*Äthylpikramid*). Man erhält diese Verbindung, wenn man Pikrylchlorid auf Monoäthylamin in alkoholischer Lösung einwirken läßt. Sie bildet seidenglänzende, bei 84° schmelzende Krystalle, welche sich an Luft und Licht braun färben. Die Analyse ergab die Formel  $C_6H_4(NO_2)_3NC_2H_5.H$ . Dieses Produkt ist leicht löslich in Benzin und Aceton, doch erhält man durch freiwillige Verdunstung dieser Lösungsmittel keine schönen Krystalle. Die Bildung des Äthylpikramids kann zum Nachteile geringer Mengen von Äthylamin dienen.

Das *Trinitrodiäthylanilin* (*Diäthylpikramid*) entsteht auf analoge Weise, wie das vorige. Der Niederschlag, welcher sich beim Mischen der alkoholischen Lösungen bildet, ist orange und schmilzt bei 163–164°. Die Analyse führte zu der Formel  $C_6H_3(NO_2)_3N(C_2H_5)_2$ . Das Trinitrodiäthylanilin ist sehr leicht löslich in Benzin, woraus es beim freiwilligen Verdunsten krystallisiert, und bildet prächtig rot gefärbte Krystalle. Es löst sich in Essigsäure und in denselben Lösungsmitteln, wie das Dimethylpikramid. Mit Kali spaltet es sich in Pikrinsäure und Diäthylamin. Es ist fast unlöslich in rauchender Salzsäure, löslich in Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit; durch Wasser wird es nicht verändert. Mit Pikrylchlorid giebt es keine Verbindung. Es erschien notwendig, eine vollständige Analyse dieses Körpers zu machen, weil die Erhöhung des Schmelzpunktes nicht normal ist, wenn man sie mit anderen Nitroderivaten, welche die Äthyl- oder Methylgruppe enthalten, vergleicht. Um die Vergleichung zu erleichtern, giebt der Vf. folgende Tabelle.

| 2,4                                            | 1 | Schmelzp. | 2,4,6                                          | 1 | Schmelzp. |
|------------------------------------------------|---|-----------|------------------------------------------------|---|-----------|
| $C_6H_3(NO_2)_3OH$                             |   | 114°      | $C_6H_3(NO_2)_3OH$                             |   | 122°      |
| Cl                                             |   | 49        | Cl                                             |   | 83        |
| NH <sub>2</sub>                                |   | 175       | NH <sub>2</sub>                                |   | 188       |
| NHCH <sub>3</sub>                              |   | 178       | NHCH <sub>3</sub>                              |   | 111–112   |
| NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                |   | 113–114   | NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                |   | 84        |
| N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               |   | 87        | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               |   | 138       |
| N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> |   | 80        | N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> |   | 163–164   |
| NH.C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>               |   | 153       | NH.C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>               |   | 175       |

*Tetranitromonomethylanilin* (*Trinitromonomethylnitranilin*). Durch Behandlung von Dimethylanilin mit einem Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure erhielt K. MERTENS ein gelbes, bei 127° schmelzendes Produkt, dessen Zusammensetzung er nicht angab, weil eine große Zahl von Analysen abweichende Resultate ergab; indessen konstatierte er folgende Thatsachen.



Das erhaltene Produkt ist in rauchender Salpetersäure, Benzin, Äthylacetat, Essigsäure und siedendem Alkohol löslich. Mit Anilin giebt es ein bei  $172^{\circ}$  schmelzendes Produkt (*Pikranilid*) und mit Ammoniak einen Körper, welcher nach einer mündlichen Mitteilung von FRANCHIMONT Pikramid sein würde. Beim Kochen mit einer Lösung von Kaliumcarbonat bildet sich Pikrinsäure und ein Gemenge von Ammoniak und Methyl- oder Dimethylamin. Im Rückstande kann man die Gegenwart von salpetriger Säure nachweisen. Essigsäureanhydrid, Äthyljodid und Chlorwasserstoffsäure sind selbst bei höherer Temperatur ohne Einwirkung. Durch Reduktion mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure erhält man kein bestimmtes Produkt.

Der Vf. hat die Versuche von MERTENS wiederholt. 10 g Dimethylanilin, in 100 g Schwefelsäure gelöst, wurden in kleinen Mengen mit 200 g rauchender Salpetersäure (1,48) gemischt. Wenn man nicht genügend abkühlt, so steigt die Temperatur der Flüssigkeit bald auf  $80^{\circ}$ , und es tritt eine heftige Reaktion ein. Im umgekehrten Falle muß man die Flüssigkeit erwärmen, nachdem man die Substanzen gemischt hat, um die Reaktion einzuleiten. Es entwickeln sich dann rote Dämpfe und Gase, unter denen Vf. die Gegenwart von beträchtlichen Mengen Kohlensäure nachwies. Nach einiger Zeit nimmt die Reaktion ab, und man beendet sie im Wasserbade. Durch Abkühlen der gelben Flüssigkeit scheidet sich ein Brei von bläugelben, feinen Krystallen ab; Schmelzp.  $127^{\circ}$ . Die Analyse ergab die Formel  $C_8H(NO_2)_4.NHCH_3$ .

Nach dem Verlaufe der Reaktion ist es wahrscheinlich, daß die Entstehung dieses Körpers von einer Oxydation begleitet ist, durch welche eine Methylgruppe eliminiert wird; eine analoge Thatsache ist bereits von GNEHM (Ber. Chem. Ges. 8. 1399) beobachtet worden, als derselbe Methyldiphenylamin mit Salpetersäure behandelte. Um sich von der Richtigkeit dieser Voraussetzung zu überzeugen, hat Vf. Monomethylanilin nach der Methode von HEPP (Ber. Chem. Ges. 10. 327) dargestellt, welche darin besteht, daß man Methyljodid auf das Natriumderivat des Acetanilids einwirken läßt und das gebildete Produkt mit Kali zersetzt. 10 g dieses Produktes wurden in derselben Weise behandelt, welche für das Dimethylanilin beschrieben ist. Fast ohne Entwicklung roter Dämpfe entstand als Endprodukt derselbe Körper, welchen das Dimethylanilin giebt. Erhitzt man die Di- und Trinitroderivate des Mono- und Dimethylanilins mit Salpetersäure, so erhält man als Endprodukt dieselbe, bei  $127^{\circ}$  schmelzende Substanz. Das Dinitromonomethylanilin löst sich in rauchender Salpetersäure und giebt eine rote Flüssigkeit, welche nach dem Erhitzen gelb wird; Wasser scheidet daraus gelbe, bei  $127^{\circ}$  schmelzende Flocken ab. Mit Dimethyltrinitranilin tritt Entwicklung roter Dämpfe ein, was mit Monomethylpikramid nicht der Fall ist.

Um die Thatsache der partiellen Oxydation der Dialkylaniline außer Zweifel zu setzen, behandelte der Vf. das Mono- und Diäthylanilin auf dieselbe Weise. Das Monoäthylanilin, nach der Methode von HOFFMANN dargestellt und in seinem fünffachen Gewichte rauchender Schwefelsäure gelöst, wurde in einen Überschuss (ungefähr das 15fache Gewicht) Salpetersäure (1,48) gegossen. Die Flüssigkeit färbte sich rot und erhitzte sich bis zum Sieden, ohne viel rote Dämpfe zu entwickeln. Um die Reaktion zu beenden, erhitzte man einige Zeit lang im Wasserbade. Das gebildete Produkt erschien in Form einer schweren Flüssigkeit, welche sich durch Abkühlen in eine feste Masse umwandelte. Durch Glaswolle filtriert und mit Wasser gewaschen, löste es sich in siedendem Alkohol und schied sich daraus beim Abkühlen in Form gelber Krystalle vom Schmelzpunkte  $96^{\circ}$  ab, deren Analyse die Formel  $C_8H(NO_2)_4.NHC_2H_5$  (Tetranitromonoäthylanilin) ergab. Dieser Körper ist in Salpetersäure und Schwefelsäure, sowie in Benzin, Chloroform und Äthylacetat löslich.

Diäthylanilin, auf dieselbe Weise behandelt, gab als Endprodukt einen Körper, welcher aus siedendem Alkohol in kleinen hellgelben Tafeln vom Schmelzpunkte  $96^{\circ}$  krystallisierte, dessen Analyse dieselbe Formel ergab.

Der Vf. hat ferner die Di- und Trinitroderivate des Mono- und Diäthylanilins mit rauchender Salpetersäure behandelt, worin dieselben sich leicht lösen. Durch Erhitzen erhielt man als Endprodukt, das bei  $96^{\circ}$  schmelzende Tetranitromonoäthylanilin. Weder das bei  $127^{\circ}$  schmelzende Endprodukt, noch das vom Schmelzpunkte  $96^{\circ}$ , gaben mit Phenol und Schwefelsäure die LIEBERMANN'sche Reaktion.

Der Vf. hat endlich noch einige vorläufige Versuche mit Diamylanilin und Äthylamylanilin gemacht, welche dasselbe Endprodukt zu geben scheinen, wenn man sie mit Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt. Der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei  $72^{\circ}$ . Es ist hierdurch nachgewiesen, daß durch eine verlängerte Einwirkung von rauchender Salpetersäure die Dialkylaniline als Endprodukt Tetranitroderivate der Monoalkylaniline geben.

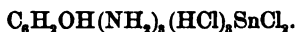
Es bleibt nur noch übrig, die Struktur dieser Körper zu bestimmen. MERTENS hat bereits beobachtet, daß, wenn man das bei  $127^{\circ}$  schmelzende Produkt mit einer Lösung

von Natriumcarbonat behandelt, Pikrinsäure und ein Gemenge von Ammoniak und Aminen entsteht.

Der Vf. hat diesen Versuch mit dem Tetranitromethylanilin und Tetranitroäthylanilin wiederholt. Kocht man das erste mit seinem zehnfachen Gewichte einer Lösung von Natriumcarbonat (10 p. c.), so erhält man eine rotbraun gefärbte Flüssigkeit, welche beim Abkühlen einen Brei von braunen Krystallen abscheidet. Aus Wasser umkrystallisiert, werden dieselben etwas blasser, und durch Zersetzung mit Schwefelsäure erhält man Pikrinsäure, welche durch ihren Schmelzpunkt (121°) und durch die Bestimmung des Kaliums in ihrem Kaliumsalze charakterisiert wurde. Die Mutterlauge enthält ein wenig salpetrige Säure und eine beträchtliche Menge Salpetersäure. Die destillierte Flüssigkeit, welche die gebildeten Basen enthält, wurde mit Salzsäure gesättigt und zur Trockne gedampft. Durch Erhitzen des Salzes mit Kalilauge erhielt man alkalische Dämpfe, welche man in Alkohol leitete. Indem man diese Lösung mit einer warmen Lösung von  $\alpha$ -Dinitrobrombenzol mischte, entstand ein krystallinischer Niederschlag eines gelben, bei 178° schmelzenden Produktes. Dasselbe ist Dinitromonomethylanilin, und die erhaltene Base schließt demnach Monomethylamin in beträchtlicher Menge ein. Mit Pikrylchlorid erhielt man ein bei 111° schmelzendes Produkt: Trinitromonomethylanilin.

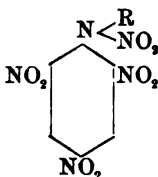
Das *Tetranitromonomethylanilin*, auf dieselbe Weise behandelt, giebt auch Pikrinsäure und Monoäthylamin, doch verläuft die Reaktion viel langsamer. In dem Destillate konnte die Gegenwart des Monoäthylamins durch Pikrylchlorid nachgewiesen werden, welches bei 84° schmelzendes Trinitromonoäthylanilin liefert. Mit  $\alpha$ -Dinitrobrombenzol erhielt man Dinitromonoäthylanilin, Schmelzpunkt 113–114°.

Die Reduktion dieser Tetranitroderivate gab folgendes Resultat. Bei der Behandlung derselben mit Zinn und Salzsäure trat eine heftige Reaktion ein, und man erhielt eine fast farblose Flüssigkeit. Durch überschüssige Salzsäure wurde daraus ein weißes Salz gefällt, welches umkrystallisiert und im Vakuum getrocknet, bei der Analyse Zahlen ergab, wonach es identisch mit dem Produkte, welches man durch Reduktion der Pikrinsäure durch Zinn und Salzsäure erhält, zu sein scheint



Die Mutterlauge von diesem Salze scheinen Ammoniak und Methylamin zu enthalten. Wenn man eine alkoholische Lösung des Tetranitromethylanilins mit Ammoniak versetzt und sich selbst überläßt, so erhält man eine rote Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Wasser ein bei 188° schmelzendes Produkt abscheidet, welches, wie schon MERTENS konstatiert hat, Pikramid ist.

Nach diesen Reaktionen ist es sehr wenig wahrscheinlich, daß der Benzolkern mehr als drei  $\text{NO}_2$ -Gruppen einschließt. Die Reaktion mit Natriumcarbonat giebt weder ein Tetranitrophenol, noch ein Trinitroresorcin; die mit Zinn und Salzsäure und die mit Ammoniak führen zur Bildung von Pikrinsäurederivaten. Es scheint nicht möglich, daß die vierte  $\text{NO}_2$ -Gruppe ein Atom Wasserstoff in der Methylgruppe ersetzt habe, weil die Reaktion mit Natriumcarbonat Methylamin giebt. Es bleibt demnach nur ein Platz im Molekül übrig, an welchem diese vierte  $\text{NO}_2$ -Gruppe sich finden könnte, nämlich an Stickstoff gebunden, an Stelle einer Methylgruppe, welche durch Oxydation eliminiert ist. Die Formel dieser Tetranitroderivate wäre demnach:



und die erhaltenen Körper würden die ersten Repräsentanten einer Klasse organischer Stickstoffderivate sein, in denen die  $\text{NO}_2$ -Gruppe an ein Atom Stickstoff gebunden ist. Diese Formel giebt genügenden Aufschluß über die beobachteten Erscheinungen. Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure ist demnach mit einer Spaltung durch  $\text{HCl}$  verbunden, während bei der Reaktion mit Natriumcarbonat sich das Produkt  $\text{CH}_2\text{NNO}_2$ , welches sich würde bilden müssen,

in Methylamin und Salpetersäure zersetzt. Die Reaktion mit Ammoniak und mit Anilin scheint darauf hinzuweisen, daß die vierte  $\text{NO}_2$ -Gruppe den basischen Charakter der  $-\text{N}-\text{CH}_3$ - oder  $-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppe abgeschwächt habe, während, wenn die vierte  $\text{NO}_2$ -Gruppe sich im Benzolkern befände, letzterer einen mehr sauren Charakter haben würde, als die Gruppe  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_4$  (analog den bei den Nitrophenolen beobachteten Thatsachen), und es würde schwer zu verstehen sein, daß das Ammoniak oder selbst das Anilin das Methyl- oder Äthylamin austreiben könnte, welches stärkere Basen sind.

Eine gemäßigte Reduktion des Trinitromonoäthylnitranilins würde vielleicht zur Entstehung des Äthylpikrazids von FISCHER (LIEB. Ann 199. 299) führen, welchem dieser die Formel  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3.\text{NC}_2\text{H}_5$  giebt.



Es war dem Vf. bis jetzt nicht möglich, diese Reaktion zu bewirken. Die Reduktion scheint sich auf die übrigen  $\text{NO}_2$ -Gruppen auszudehnen, und man erhält Produkte, welche sich an der Luft schwärzen. FRANCHIMONT hat hingegen seitdem gezeigt, daß einige substituierte Amide der Fettreihe, wenn man sie mit rauchender Salpetersäure behandelt, Produkte geben, welche den Trinitromonoalkylnitrilanilinen analog sind. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 2. 103—16.)

**J. V. Janovsky**, Über Nitro- und Amidoderivate des Azobenzols. Trägt man 100 g Azobenzolparasulfosäure in 500—550 g Salpetersäure von 1,4 spez. Gewichte ein, erwärmt die Masse bis zur völligen Lösung auf  $115^\circ$  und läßt dann erkalten, so scheidet sich die schwer lösliche Nitrosäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{N}_2\text{SO}_3\text{H}$ , in glänzenden Nadeln ab, die gleich zusammengesetzte Metasäure bleibt in der Mutterlauge.

Während nun die Metasäure zerfließlich ist, schwer krystallisiert und stark gefärbte Lösungen giebt, krystallisiert die zweite Nitrosäure in schönen Nadeln, welche sich lange trocken halten und mit Wasser orangegelbe, aber nicht intensiv gefärbte Lösungen geben. Aus verdünnter Salpetersäure, welche selbst verdünnte wässrige Lösungen der Nitrosäure fällt, krystallisiert dieselbe in rhombischen, der Sulfanilsäure ähnlichen Blättern, welche lebhaft polarisieren, aus Wasser aber in langen Nadeln, welche orangegelb sind und einen Brillantglanz besitzen. Beim Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure geht sie in die Amidoazobenzolparasulfosäure über, welche blaßgelbe Krystalle bildet, deren Kaliumsalz der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{N}_2\text{SO}_3\text{K}$  entspricht.

Die Formel  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$  fällt nun mit jener zusammen, welche für die Sulfosäure des Echtgelb (Anilinelb) angenommen wird. Das letztere wird aus Sulfanilsäure durch Diazotierung und Kondensierung mit Anilin erzeugt; die Säuren sind jedoch durchaus verschieden. (Monatsh. f. Chem. 4. 276—83.)

**H. Skraup**, Zur Konstitution des Chinins und Chinidins. Vor einem Jahre hat Vf. eine Untersuchung „Über Chinin und Chinidin“ veröffentlicht (Wiener Sitzungsber. 84. II. 622), deren wichtigste Resultate sich folgendermaßen zusammenfassen lassen:

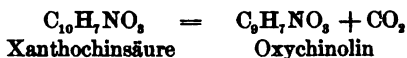
Beide Alkaloide gehen mit Chromsäure oxydiert in Kohlensäure, eine sirupöse und in eine gut krystallisierte Säure über, welche letztere Chininsäure genannt wurde. Die Chininsäure hat die Zusammensetzung  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_8$ , ist einbasisch und einatomig; mit konzentrierter Salzsäure erhitzt, liefert sie Chlormethyl und Xanthochinsäure der Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_8$ . Die Xanthochinsäure wird endlich beim starken Erhitzen in Kohlensäure und in einen phenolartigen Körper zerlegt, der seiner Entstehung halber als ein Oxychinolin anzusehen wäre.

Da nun aber, wie Vf. in derselben Mitteilung nachwies, die Chininsäure mit Kaliumpermanganat oxydiert, dieselbe Tricarboxyridinsäure liefert wie die Cinchoninsäure, ist es erstlich mehr als wahrscheinlich, daß sie ein Chinolinderivat ist, zweitens ist es dann aber auch sicher, daß ihre Methoxylgruppe im Benzolring des Chinolins sitzt. Als Konsequenz dessen ergibt sich die Annahme, daß auch das aus der Xanthochinsäure entstehende Oxychinolin ein im Benzolrest hydroxyliertes Chinolin ist.

Letzterer Körper ist damals nur sehr beiläufig charakterisiert worden, da Rücksichten auf die immerhin umständliche Beschaffung des so kostbaren Materials es rätlich erscheinen ließen, die Untersuchung erst dann vorzunehmen, wenn die synthetisch darstellbaren Oxychinoline genügend gekannt sind. Nach unseren gegenwärtigen Vorstellungen sind nur vier im Benzolrest hydroxylierte Chinoline zu erwarten, es dürfte dann also nicht schwer fallen, das „Chinin—Oxychinolin“ mit einem der drei bereits bekannten Isomeren zu identifizieren, oder es als das vierte Oxychinolin zu erkennen, dessen synthetische Darstellung bisher nicht gelungen ist.

Es sei vorausgeschickt, daß der Vergleich die Natur des Oxychinolins aus Chinin klarstellte; nachdem die Thatsache nicht ohne Wichtigkeit ist, erscheint es notwendig, die dahin führenden Versuche detailliert zu beschreiben.

Die Xanthochinsäure wird erst bei hoher Temperatur zerlegt, bei  $310^\circ$  ist sie noch vollständig unzersetzt. Zur Darstellung des Oxychinolins wurden daher 2 g reine Säure in einem mit Gasableitungsrohr versehenen Kölbchen im Eisenfeilbade bis zur beginnenden Gasentwicklung erhitzt, die Temperatur dann so reguliert, daß der Gasstrom gleichmäßig blieb. Die Xanthochinsäure schmolz zu einer schwärzlichen Flüssigkeit, in dem oberen Teile des Kolbens sublimierten blendend weiße Prismen, denen eine sehr kleine Menge einer gelblichen Substanz beigemischt war, offenbar der Zersetzung entgangene Xanthochinsäure. Das entweichende Gas trübte in allen Stadien des Prozesses Barytwasser sehr stark. Nach Beendigung der Gasentwicklung wog der erkaltete Kolbeninhalt 1,51 g, 2 g Xanthochinsäure hatten demnach 24,5 p. c. an Gewicht verloren, während die Gleichung:



einen Verlust von 23,2 p. c. erfordert.

Die sublimierten Krystalle erwiesen sich als leicht löslich in verdünnter Kalilauge und Salzsäure, nicht löslich in kaltem, sehr schwer löslich in heißem Wasser, aus der salzsauren Lösung wurden sie durch Sodalösung wieder gefällt, besaßen also die allgemeinen Eigenschaften der Oxychinoline. Da nun aber die Substanz weder mit Wasserdampf flüchtig war, noch in verdünntem Alkohol gelöst und mit Eisenchlorid versetzt eine Grünfärbung, sondern eine rötliche zeigte, konnte sie mit dem synthetischen *o*-Oxychinolin nicht identisch sein.

Behufs weiterer Untersuchung vereinigte Vf. das Sublimat und den am Boden des Kolbens befindlichen krystallinischen Kuchen, löste in verdünnter Salzsäure und ließ bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten.

Das wieder nun in Wasser aufgenommene Chlorhydrat, von harzigen Flocken abfiltriert, war dunkelbraun gefärbt, es verlor den größten Teil der färbenden Substanzen, indem es kochend mit einigen Tropfen Platinchlorid vermischt, die helle Lösung filtriert und durch wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoff das Platin ausgefällt wurde. Beim Eindampfen hinterblieben dann gelbe Prismen. Vorerst aus kochendem Alkohol krystallisiert, wurden sie dann in Wasser gelöst; durch Zusatz von etwas Zinnchlorür, Ausfällen mit Schwefelwasserstoff, entstand eine nahezu farblose Flüssigkeit, die sehr stark konzentriert und dann mit etwas Alkohol versetzt etwa 1 g eines schwach gelblich gefärbten Salzes in hübschen Prismen lieferte. Dasselbe gab nun in Wasser gelöst und mit Ätzkali, schließlich mit Natriumcarbonat ausgefällt, schwach gelbliche Krystallkörner, die gewaschen und aus absolutem Alkohole umkrystallisiert, in fast weißen Prismen anschossen. Ein Teil derselben wurde zur Darstellung der Platindoppelverbindung benutzt, die rötlich gelbe Prismen, sehr schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich, bildet. Die Analyse bestätigte die Formel  $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Das *Oxychinolin* aus Chinin krystallisiert aus absolutem Alkohol in ziemlich derben, aus verdünntem Alkohol in zarten, feinen Prismen, Alkohol löst es ohne Färbung, auf Wasserezusatz zeigt sich lichtgelbe Farbe, die nach Zufügung von Alkohol wieder verschwindet; keine Lösung zeigt irgend welche Fluoreszenzerscheinung, es kann also auch das *m*-Oxychinolin, das insbesondere in verdünnt alkoholischer Lösung prächtig grün fluoresziert, nicht vorliegen. Der Schmelzpunkt ziemlich kompakter Krystalle liegt aber bei 194° uncorr., also sehr nahe dem des *p*-Oxychinolins, der mit 193—194° ermittelt worden ist. Folgende Angaben setzen außer allen Zweifel, daß thatsächlich letzteres aus der Xanthochinsäure entsteht. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid um so schwächer und um so ausgesprochener gelb gefärbt, je reiner die gelöste Substanz ist. Sie liefert nach Zufügung von Pikrinsäure alsbald zarte, gelbliche Prismen, deren Schmelzpunkt glatt bei 235—235,5° uncorr. liegt. Nach Zusatz von Kupferacetat entsteht unmittelbar eine schön blaugrüne Färbung, dann allmählich gut ausgebildete, violett gefärbte Prismen, die von kochendem Alkohol mit schön laubgrüner Farbe aufgenommen werden, nach dem Verdunsten unverändert hinterbleiben.\*

Das Oxychinolin wird von etwa der vierfachen Menge konzentrierter Salpetersäure in der Kälte nicht gelöst, leicht bei vorsichtigem Erwärmen. Die rasch mit Wasser wieder abgekühlte Flüssigkeit setzt nach vorsichtigem Verdünnen mit kaltem Wasser orangerote Krystalle ab, die von kaltem Wasser schwer, von heißem leicht gelöst werden. Die Lösung vorsichtig mit Ätzkali versetzt, läßt zarte, gelbliche Prismen fallen, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert bei 140—141° schmelzen, also bei derselben auffallend niedrigen Temperatur, wie das Nitroparaoxychinolin. Ihre alkoholische Lösung wird nach Zusatz von Kupferacetat zuerst prächtig grün und setzt dann einen kupferbraunen Niederschlag ab, wird aber gleichzeitig eine Spur Alkali zugefügt, einen grünen. Das Barytsalz der Nitroverbindung bildet orangerote seidenglanzende Nadeln und ist schwer in kaltem, weit leichter in kochendem Wasser löslich.

Es sei ausdrücklich hervorgehoben, daß obige Reaktionen gleichzeitig mit dem synthetisch erhaltenen Oxychinolin ausgeführt wurden und sich dabei vollständigste Übereinstimmung ergab. Daß die Schmelzpunkte nicht absolut übereinstimmen, kann bei so schwierig rein darstellbarer Substanz kaum Wunder nehmen, die Abweichung bei der-

\* Die Beschreibung der Kupferverbindung des synthetischen *p*-Oxychinolins weicht, was die Färbungen betrifft, etwas ab. Sublimierte synthetische Substanz verhält sich aber genau so, wie oben beschrieben.

selben ist überdies so gering, die sonstige Übereinstimmung so präzise, daß die Identität beider Körper außer allem Zweifel steht.

Durch diese Thatsache wird die Konstitution des von KÖNIGS als *Chinolidin* bezeichneten sogenannten *Oxylepidins*, wie es BUTLEROW und WISCHNEGRADSKY zuerst erhielten, aufgeklärt, es ist der Methyläther des *p*-Oxychinolins oder des *p*-Chinanisols, ebenso ist die Konstitution der Xanthochin- und der Chininsäure bis auf die Stellung der Carboxylgruppe erkannt\* und damit die eine Hälfte vom Molekül des Chinins und Chinidins. (Monh. f. Chem. 4. 695—699.)

L. Barth und H. Weidel, Über die *Oxydation des Morphins*. Obwohl schon seit längerer Zeit mit der Untersuchung der Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel auf Morphin beschäftigt, ist es den Vff. bisher mannigfacher Hindernisse wegen nicht möglich gewesen, diese Arbeit zu einem entsprechenden Abschlusse zu bringen. Sie teilen daher im Nachfolgenden ganz kurz ihre bisherigen Erfahrungen mit, indem sie hoffen, Ausführlicheres in Bälde nachtragen zu können.

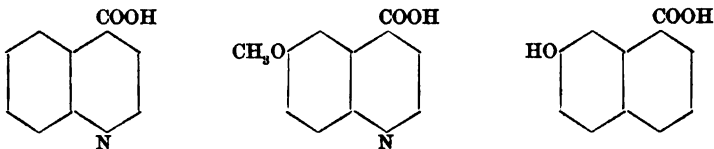
Den meisten oxydierenden Substanzen gegenüber verhält sich das Morphin nicht einladend. Ohne zahlreiche Versuche, welche kein befriedigendes Resultat ergaben, wie die Einwirkung von Chromsäure, Salpetersäure, Braunstein und Schwefelsäure etc. genauer zu beschreiben, sollen nur diejenigen erwähnt werden, die irgend ein positives Ergebnis lieferten.\*\*

*Einwirkung von Kaliumpermanganat* in schwach alkalischer Lösung verläuft ziemlich energisch, und namentlich am Anfange tritt schnelle Entfärbung ein. Wenn nach allmählichem Erwärmen gegen 100° der Verbrauch schon sehr träge geworden ist, unterbricht man die Operation. Aus der vom Manganniederschlag getrennten Lösung läßt sich weder solange sie alkalisch ist, noch nach dem Ansäuern irgend etwas durch Äther ausziehen. Als Hauptprodukt der Reaktion resultiert ein hellgelbbraunlich gefärbter saurer Sirup, der auch nach monatelangem Stehen kaum Spuren von Krystallisation zeigte. Auch Salze desselben wurden nur in amorpher Form erhalten. Bemerkenswert ist das Verhalten desselben gegen Kupferacetat. Eine mit diesem Reagens versetzte Lösung bleibt klar, beim Erhitzen zum Sieden trübt sie sich, und es fällt ein blaugrüner flockiger Niederschlag heraus, der sich nach dem Erkalten wieder auflöst. Es erinnert dieses Verhalten an das der Cinchomeronsäure und Pyridintricarbonsäure unter ähnlichen Umständen. Wird die sirupöse Säure mit Kalk gemischt, der trockenen Destillation unterworfen, so erhält man ein basisches Öl von ausgesprochenem Pyridingeruch.

*Arsensäure* wirkt auch im geschlossenen Rohre nicht energisch auf Morphin ein. Man erhält eine neue Base, die eine Methylgruppe weniger, dagegen ein Hydroxyl mehr zu enthalten scheint als das Morphin. Die Reaktion verläuft nicht immer gleich, trotzdem Vff. nach Möglichkeit die gleichen Bedingungen einhielten. Die Ausbeuten sind wechselnd und nicht besonders befriedigend.

*Schmelzendes Ätzkali* wirkt energisch auf Morphin ein. Nach kurzer Zeit färbt sich die Schmelze dunkelrot, später braun. Es entweichen stark alkalische Dämpfe. Das Schmelzen muß ziemlich lange, bis zum beginnenden Verglimmen an der Oberfläche fortgesetzt werden, will man anders eine halbwegs brauchbare Ausbeute erzielen. Nach dem Ansäuern scheiden sich braunschwarze Flocken aus, humusartig und stickstofffrei. Die Lösung giebt an Äther ziemlich viel ab. Nach dem Verjagen des letzteren und Aufnahme des Rückstandes in Wasser bleibt eine amorphe Masse ungelöst. Die wässrige Lösung wird mit Bleiacetat gefällt. Aus dem Niederschlag erhält man nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen, wiederholtem Reinigen und Umkrystallisieren

\* Die Untersuchung über das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtochinolin von COBENZL und dem Vf. (S. 609) hat gezeigt, daß die Stellung der Pyrichinmonocarbonsäuren und einiger Chinolincarbonsäuren thatsächlich so ist, wie Vf. es vor längerer Zeit (Monatsh. 1. 800) vermuthungsweise ausgesprochen hat. Damit ist nun auch die Stellung der Carboxylgruppen in der Cinchoninsäure, Chininsäure und Xanthochinsäure gegeben, die Konstitution der Säuren durch folgende Formeln ausdrückbar:



\*\* Hier sei auch bemerkt, daß das Morphin, nach der Methode von C. LIEBERMANN acetyliert, ein in prachtvollen Tafeln krystallisiertes Produkt liefert, welches übrigens bei der Oxydation ein dem Morphin ganz analoges Verhalten zeigte.

*Protokatechusäure* von den bekannten Eigenschaften, deren Zusammensetzung auch durch die Analyse festgestellt wurde. Das Filtrat entbleit und eingedampft, enthält immer noch etwas Protokatechusäure, die nur sehr schwierig durch wiederholte Bleifällungen entfernt werden kann, und außerdem eine zweite Säure in durchsichtigen glasglänzenden Prismen anschießend, ohne Eisenreaktion, leicht löslich in Wasser und von deutlich saurem Geschmack. Da durch Zufall die reinste Partie derselben verloren ging, können die Vff. leider vorderhand nichts über ihre Zusammensetzung aussagen. Als die Schmelze in einer silbernen Retorte mit vorgelegtem Kühler ausgeführt wurde, konnte man die entweichenden alkalischen Dämpfe in verdünnter Salzsäure auffangen. Man erhielt ein zerfließliches Chlorhydrat, im wesentlichen Methylaminsalz, dem aber noch eine geringe Menge einer zweiten Verbindung beigemischt war. Der Versuch muß in größerem Maßstabe angestellt werden, um über die Natur der zweiten Base Aufklärung zu erhalten.

Das Fehlen aromatischer Substanzen unter den Oxydationsprodukten des Morphins bei Anwendung von Kaliumpermanganat einerseits, sowie das Nichtauftreten von Pyridin- (oder Chinolin-) Abkömmlingen bei der Oxydation dieses Alkaloides mit Ätzalkalien scheint bemerkenswert und deutet darauf hin, daß im Morphin aromatische und Pyridin- (oder Chinolin-) Gruppen anders mit einander verbunden sein müssen als z. B. im Narkotin, welches bekanntlich eine leichte Trennung seiner beiden Hauptbestandteile gestattet.

Um zu erfahren, ob etwa Chinolinabkömmlinge, namentlich hydrierte, in der Kalischmelze sich so zerlegen, daß der Pyridinkern zerstört wird und der Benzolkern in irgend einer Form erhalten bleibt, haben die Vff. die Tetrahydrocinchoninsäure mit Kali verschmolzen und dabei die Abwesenheit jeglicher aromatischer Substanz (sowie auch die eines etwa zu erwartenden Oxyproduktes) in der Reaktionsmasse konstatieren können. Ebenso haben sie eine Pyridindicarbonsäure (Cinchomeronsäure) der Einwirkung von schmelzendem Ätzkali unterworfen und bei diesem Versuche beobachtet, daß der Pyridinkern nicht zerstört wird, und kein basisches Produkt, etwa Methylamin oder Ammoniak entsteht.

Die Fortsetzung der Untersuchung wird hoffentlich darüber Aufschluß geben, in welcher Weise der aromatische und der stickstoffhaltige Kern im Morphin mit einander verknüpft sind. Schließlich wird erwähnt, daß auch andere Opiumalkaloide, so das Papaverin (siehe folgende Mitteilung), das Narkotin, das Narcein und Thebain sich gegen schmelzendes Kali sehr reaktionsfähig erweisen und neben anderen Produkten, wie es scheint, fast stets Protokatechusäure liefern (mit Ausnahme vielleicht des Thebains). Die Narkotin-, respektive Kotarninkalischmelze wird darum ein besonderes Interesse beanspruchen können, weil im Narkotin der stickstoffhaltige Teil sicherlich ein Pyridinderivat ist, und man das Schicksal dieses letzteren gegenüber schmelzendem Kali bei dieser Gelegenheit wird erfahren können. Aus diesem Grunde soll auch das Piperin in den Kreis dieser Untersuchungen gezogen werden, von dem man ja ebenfalls weiß, daß einer seiner Bestandteile, das Piperidin, Hexahydropyridin ist. — Die Arbeiten hierüber sind im Gange. (Monh. f. Chem. 4. 700—703.)

**Guido Goldschmiedt, Über Papaverin.** Seit einiger Zeit ist Vf. mit dem Studium des Papaverins beschäftigt, und eine größere Anzahl von mit diesem Alkaloid ausgeführten Versuchen befindet sich in einem mehr oder weniger vorgeschrittenen Stadium der Untersuchung, ohne daß irgend einer bereits abgeschlossen wäre. Im folgenden giebt der Vf. eine kurze Mitteilung einiger Resultate, um sich das ungestörte Arbeiten zu sichern.

*Oxydationsversuche:* Bei der Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure wurde die Bildung brauner, seidenglänzender Nadeln, wie sie MERCK bei dieser Reaktion erhalten hat, nicht beobachtet. Aus dem Reaktionsprodukte wurden bisher nur nicht krystallisierende Substanzen neben unverändertem Papaverin gewonnen. Übermangansäures Kalium in ziemlich großer Verdünnung entwickelt beim Kochen mit Papaverin, Ammoniak, welches in vorgelegter Salzsäure aufgefangen worden ist; die entfärbte Lösung wurde vom Manganniederschlag getrennt und lieferte nach dem Einengen eine kleine Quantität Papaverin; die alkalische Flüssigkeit wird mit Kohlensäure gesättigt zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohole extrahiert. Dieser hinterläßt einen gelben Sirup, der unter dem Mikroskope Krystallansätze zeigt. Die wässrige Lösung dieses Sirups giebt mit Kupferacetat eine geringe Menge eines blaugrünen Niederschlages, der beim Kochen sich bedeutend vermehrt, nach dem Erkalten aber wieder verschwindet.

Der Niederschlag wurde in Wasser suspendiert mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat stellt nach dem Eindampfen einen sehr stark sauren Sirup dar, der Carbonate leicht zersetzt; auch die bisher dargestellten Salze dieser Säure sind amorph. Das Barytsalz fällt erst beim Kochen nieder, wenn man die Lösung des Ammoniumsalzes mit Chlorbarium versetzt; es giebt beim Glühen mit Kalk pyridinartig riechende Dämpfe.

# Chemisches Centralblatt.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische u. technische Chemie.

1883.

Beiblatt.

31. Oktober.

Alle auf das Beiblatt bezüglichen Mittheilungen, Anfragen und Zusendungen sind zu richten an die Buchhandlung LEOPOLD VOSS in Hamburg, Hohe Bleichen 18.

Inserate werden mit 20 Pf. für die gespaltene, mit 40 Pf. für die durchlaufende Petit-Zelle berechnet. Bei größeren Inseraten und mehrmaligen Wiederholungen tritt entsprechende Ermäßigung des Preises ein. Beilagen nach Übereinkunft.

## Neu erschienene Bücher.

- Archiv f. öffentliche Gesundheitspflege in Elsaß-Lothringen.** Red. v. H. Wasserfahr. 8. Bd. 8. Straßburg i. Els. M. 6.—
- Bauer, Prof. A.,** Chemie und Alchymie in Österreich bis zum beginnenden XIX. Jahrh. Eine Skizze. kl. 8. Mit 4 Holzschnitten. Wien. M. 2.—
- Biscan, W.,** Kleines Handwörterbuch, enthaltend das Wichtigste a. d. Lehre der Elektricität. 16. Wien. geb. M. 1.50.
- Buckendahl, Dr.,** Lehrbuch für den Unterricht in der Chemie zum Gebrauche an höheren Bürgerschulen, Realschulen und ähnlichen Anstalten. gr. 8. Berlin. M. 2.25.
- Cabi, A.,** Die Hausfärberei. 8. Regensburg. M. —.50.
- Cervello, V.,** La paraldeide come antagonista della stricnica; esperienze. 8. Torino. L. 1.—
- Chemiker-Kalender 1884.** Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker, Mineralogen, Industrielle, Pharmaceuten, Hüttenmänner u. s. w. von Dr. Rud. Biedermann. 4. Jahrg. Mit einer Beilage. I. Theil in Lwd. — II. Theil geheftet M. 3.— I. Theil in Leder, II. Theil geh. M. 3.50. Berlin.
- Cohn, H.,** Über künstliche Beleuchtung. Vortrag. 8. Braunschweig. M. —.50.
- Dragendorff, G.,** Plant Analysis, Qualitative und Quantitative. Translated by G. Greenish. 8. London. 7 s. 6 d.
- Dureau, G.,** Etude sur l'extraction du sucre des mélasses. 8. (78 pag.) Paris.
- Ferrini, Rinaldo,** Cinque conferenze sulla illuminazione elettrica. 8. (68 pag.) Milano.
- Fiumi, A.,** Il quarto Congresso internazionale di igiene e di demografia in Ginevra, a le sue conclusioni. Fasc. 1. 8. (77 pag.) Assisi.
- Foullon, H., Baron v.,** Über die mineralogische und chemische Zusammensetzung des am 18. Febr. 1883 bei Alfanello gefundenen Meteorsteines. 8. Wien. M. —.25.

- Führer,** illustrirter, durch d. internationale elektrische Ausstellung in Wien 1883. 3. Aufl. 8. Wien. M. —.60.
- General-Register** zum Chemischen Centralblatt. III. Folge. I.—XII. Jahrgang. [1870—1881.] Bearb. von R. Arendt. 6. (Schluss-) Lfg. 8. Hamburg und Leipzig. M. 5.— kpl. M. 30.—
- Grollo, Augusto,** Elementi di fisica. Vol. 1. 8. Treviso. L. 1.60.
- Hammerl, H.,** Studien über die Kupfervoltmeter. 8. Wien. M. —.40.
- Helson, O.,** Notes sur la nature et le gisement du phosphate de chaux naturels dans les departements de Tarn-et-Garonne et du Tarn. 8. (20 pag.) Montauban.
- Heppel, Dr. G.,** Hauswirthschaftliche Chemie. Die Lehren und Fortschritte der Chemie in ihrer Anwendung auf das Hauswesen. Leichtfaßlich dargestellt für gebildete Leser. 2. Ausgabe. fl. 8. (IV. u. 184. S.) Eleg. kart. R. 1.—; Geb. R. 1.50.
- Hermel, E.,** Hygiène publique, rapports de la commission d'assainissement de Paris sur les causes de l'infection signalée en 1880; observations sur ces rapports par les ingénieurs du service municipal. Compte rendu. 8. (31 pag.) Paris.  
(S. A. Art. médical. Avril 1883.)
- Himly, J.,** Über die Erhaltungssalze im allgemeinen und die des Dr. Oppermann im besonderen in socialökonom. Beziehung. 8. Kiel. M. —.60.
- Jacobsen, E.,** Chemisch-technisches Repertorium. 1882. 2. Halbjahr. 2. Hälfte. 8. Berlin. M. 3.60.
- Klemptner, J.,** Über die Wirkung des destillirten Wassers und des Coffeins auf die Muskeln u. über die Ursache der Muskelstarre. 8. Dorpat. M. 1.20.
- Knuth, P.,** Lehrbuch der Chemie für Maschinenisten und Torpeder. 8. Kiel. M. 3.—
- Landenberger, G.,** Die Zunahme der Wärme mit der Tiefe ist eine Wirkung der Schwerkraft. 8. Stuttgart. M. 1.20.

- Langlet**, Rapport annuel du bureau d'hygiène de la ville de Reims. (1. année 1882.) 8. (38 pag.) Avec planches et figures. Reims.
- Lehmann**, Das Für und Wider über die Schwefelsäure als Hilfsmittel zur Bodenaufschliessung. Bromberg. M. 1.—
- Luce**, la, elettrica. Sua storia e recenti perfezionamenti. Sunto di conferenze di Siemens e Fontaine. 8. Torino.
- Malvisi, Adolfo**, Le acque salso-jodico-bromiche di Salsomaggiore, prov. di Parma. 32. (29 pag.) Parma.
- Mayer, A.**, Die Kunstbutter, ihre Fabrikation, ihr Gebrauchswert, nebst Mitteln, ihren Vertrieb in seine Grenzen zurückzuweisen. 8. Seibelberg. M. 1.20.
- McCay, L. W.**, Beitrag zur Kenntniss der Kobalt-, Nickel- und Eisenkiese. 8. Freiberg. M. 1.—
- Meissl, E.**, und **Strohmer, F.**, Über die Bildung von Fett aus Kohlehydraten im Thierkörper. 8. Wien. M. —30.
- Nüsperli, E.**, Apparate und Einrichtungen zum Schutze v. Fabrikarbeitern gegen Gefahren f. Leben u. Gesundheit. Gesammelt u. ausgestellt an der schweiz. Landesaussstellung in Zürich. 8. Aarau. M. —75.
- Otto's, F. J.**, Anleitung zur Ausmittlung der Gifte und zur Erkennung der Blutflecken b. gerichtl.-chemisch. Untersuchungen. 6. Aufl. neu bearb. v. R. Otto. 1. Hälfte. 8. Braunschweig. M. 3.—
- Puschl, O.**, Über die latente Wärme der Dämpfe. 3. Aufl. 8. Wien. M. 1.60.
- Regodt, H.**, Notions de chimie applicables aux usages de la vie (programmes officiels). 24. éd. (260 p.) Avec 42 fig. Paris.
- Richter, A.**, Das Wissenwerthe für Destillateure und Schankwirthe, welche unabhängig von sogenannten Fabrikanten ätherischer Oele ihre Siqueure, einfachen u. doppelten Branntweine, Rum's, Arac's, Cognac's, Nordhäuser Korn-Branntwein, comprimirt, Grund-Essenzen, Tincturen und Farben und zwar letztere nach den neuesten Erfahrungen bedeutend billiger herzustellen beabsichtigen. 8. Berlin M. 5.—
- Riedel, F.**, Die Luft und die Grundwasser von Wien in hygienischer Beziehung. 8. Wien. M. 1.—
- Roeder, F.**, Synthese einer neuen mit der Itaconsäure isomeren Säure. 8. Heidelberg. M. —80.
- Roth, G.**, Die Chemie der Rothweine. 2. Ausg. 8. Seibelberg. M. 2.40.
- Roth, F.**, Allgemeine u. chemische Geologie. 2. Bd. 1. Abth. 8. Berlin. M. 6.—
- Schaeidler, C.**, Die Technologie der Fette und Oele des Thier- u. Pflanzenreichs. 6. Schlus-Lfg. 8. Berlin. M. 6.— cpl. M. 26.— geb. M. 28.—
- Siemens u. Halske**, Projekt eines Netzes elektrischer Stadtbahnen für Wien. 2. Aufl. Chromolith. Fol. Wien. M. —80.
- Thal, E.**, Erneute Untersuchungen über Zusammensetzung u. Spaltungsprodukte d. Ericolins u. über seine Verbreitung in der Familie d. Eriaceen, nebst einem Anhang über die Leditanssäure, die Callutanssäure und das Pinipikrin. 8. Dorpat. M. 1.—
- Turpin, E.**, Notice sur le peroxyde d'azote  $AzO_2$ , l'acide azoteux  $AzO_2$ , et l'acide azotique  $AzO_3.HO$ . 8. (82 p.) Paris.
- Urbanitzky, A.** Ritter v., Die Elektrizität im Dienste der Menschheit. 4. Lfg. 8. Wien. M. —60.
- Woodward, C. J.**, Arithmetical Chemistry, or Arithmetical Exercises for Chemical Students. Part. 2. 8. London. 2 s.

### Vermischte Notizen.

Das Reichsamt des Innern hat bei den Einzelregierungen des Reichs die Frage in Anregung gebracht, ob eine gesundheitspolizeiliche Kontrolle der Einrichtungen und des Betriebes, sowie der Fabrikate der Mineralwasserfabriken wünschenswert sei.

Am 19. Oktober hat sich in Hamburg zum Betriebe einer Strontianit-Melasse-Entzuckerungs-Fabrik unter der Firma „Norddeutsche Zucker-Raffinerie“ eine Aktien-Gesellschaft konstituiert. Zweck der Gesellschaft ist hauptsächlich die Zuckergewinnung mit Hilfe des Strontianitverfahrens, zu welchem Ende die bezüglichen Verträge mit den betreffenden Patentinhabern und Besitzern der Strontianitgruben abgeschlossen wurden. Das auf 1,000,000 Aktien und M. 1,000,000 Prioritäten normierte Kapital wurde von den anwesenden Bankfirmen, auswärtigen Kapitalisten und Industriellen sofort übernommen. H. B. H.

Die bekannten grossen Guanoerwerke der Firma Ohlendorff & Co. in Hamburg, London, Antwerpen und Emmerich a. Rh. sind in eine Aktiengesellschaft „Anglo-Continentale (vorm. Ohlendorffsche) Guano-Werke“ umgewandelt worden, welche die gesamten Fabriken, Einrichtungen und Geschäfte der bisherigen Societät übernehmen und ganz in der bisherigen Weise unter der Oberleitung des Herrn Albertus v. Ohlendorff fortführen wird. Eine Emission der Aktien, von denen nur ein Teil in den Besitz eines, von ersten Hamburger, Berliner und Bremer Firmen gebildeten Konsortiums übergeht, scheint vorläufig noch nicht geplant zu werden.



Eine neue Kabel-Gesellschaft, deren Absicht es ist, zwei Kabel zwischen England und Amerika zu legen, ist in New-York gegründet worden. Mr. Thomas James, früher General-Postmeister der Vereinigten Staaten, wird der Präsident der Gesellschaft sein, die mit einem Kapital von 6,000,000 Dollars arbeiten wird; ein gleicher Betrag in Bonds soll zur Herstellung und Legung der Kabel emittiert werden. Der amerikanische Landungsplatz für die Kabel soll Long Island sein.

Eine Versicherungs-Gesellschaft für Paketpost-Sendungen in England ist im Entstehen begriffen. Das Aktienkapital ist auf £ 50,000 in 10,000 Aktien zu £ 5 angesetzt; vorläufig sollen nur £ 3 per Aktie eingezahlt werden und eine weitere Einzahlung erst dann ausgeschrieben werden, wenn eine Dividende von 10% verdient worden ist.

Der Stadtrat von Gotha hat eine neue Friedhofordnung erlassen, deren §§ 15—20 sich auf Feuerbestattungen beziehen.

Eine der galizischen Petroleum-industrie gewidmete Zeitschrift erscheint unter dem Titel: Górnik, pismo poświęcone górnictwa naftowego w Galicyi.

Reichs-Goldmünzen sind im September 1883 ausgeprägt für M. 6,746,240; und zwar nur Doppelkronen. Reichs-Silbermünzen im gleichen Zeitraum: 2 Markstücke M. 208,434; 1 Markstücke M. 208,436.

Am 15. October fand, wie bereits gemeldet, der Schlufs der Hygiene-Ausstellung in Berlin statt. Aus der Schlufsrede des ersten Vorsitzenden, Staatsminister a. D. Hobrecht, entnehmen wir, dafs vom 10—15. October 877,000 Personen die Ausstellung besucht hatten. Das finanzielle Ergebnis sei ein so günstiges, dafs der Garantiefonds nicht angegriffen zu werden brauche und auch der bedingungsweise gegebene städtische Zuschufs von 200,000 M. wenigstens teilweise zurückerstattet werden könne. — Von der Kaiserin sind jedem der drei Vorsitzenden die goldene Portraitmedaille und einem jeden Mitglied des Ausschusses

prachtvolle Medaillons und Anerkennungs-schreiben übersandt worden. Die Regierungsvertreter von Österreich-Ungarn und der Vertreter des deutschen Ritterordens erhielten von der Hohen Frau je eine kostbare Busennadel. — Sehr viele Aussteller, darunter die Kgl. preufs. Ministerien und das Reichsgesundheitsamt, haben ihre Ausstellungsobjekte dem neu zu gründenden Hygiene-Museum unentgeltlich überwiesen. Vorsitzender der vom Minister für Bildung dieses Museums ernannten Kommission ist Ministerial-Direktor Greiff.

Bei dem am 15. Oktober vollzogenen Rektoratswechsel gab der scheidende Rektor Magnificus Prof. Du Bois-Reymond den üblichen Jahresbericht über das Rektoratsjahr 1882/83. Wir entnehmen u. a. dafs vom Staate die Kosten für ein zweites chemisches Universitäts-Laboratorium bewilligt worden sind, dessen Leitung am 21. April Prof. Rammelsberg übertragen wurde. (Prof. Rüdorf erhält das anorganische Laboratorium der Kgl. technischen Hochschule in Charlottenburg, das Rammelsberg früher dirigierte). Im Wintersemester 1882/83 besuchten 4678, im Sommersemester 1883 4069 Studierende die Universität Berlin. Promotionen fanden 179 statt. Rektor für das folgende Studienjahr ist der berühmte Physiker Prof. Dr. Rudolf Kirchhoff.

Professor A. W. Hofmann, der der Eröffnung der neuen Bahn in Amerika bewohnte, beabsichtigte am 24. Oktober mit der „Elbe“ von New-York abzureisen. Von seiten der amerikanischen chemischen Gesellschaft wird demselben eine großartige Ovation während seines Aufenthaltes in New-York bereitet werden.

Am 25. September d. J. starb zu Bex (Schweiz) der Professor der Botanik an der Zürcher Universität, Osw. Heer. Er dozierte in Zürich seit dem Jahre 1837 und zeichnete sich besonders durch seine Studien auf dem Gebiete der pflanzlichen Paläontologie aus.

## Anzeigen.

# Kohlmann-Frerichs Rechentafeln zur quantitat. chem. Analyse.

212 S. gr. 8°. 1882. broch. 3 M. geb. 4 M. (Leipzig. J. A. Barth).

Ersparen alles Rechnen bei der quant. Analyse und sind in jedem Laboratorium unentbehrlich.

Verlag von **Friedrich Vieweg und Sohn**  
in **Braunschweig**.

(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Soeben erschien:

**Fr. Jul. Otto's Anleitung zur Ausmittelung der Gifte** und zur Erkennung der Blutflecken bei gerichtlich - chemischen Untersuchungen. Sechste Auflage, neu bearbeitet von **Dr. Robert Otto** Für Chemiker, Apotheker, Medicinalbeamte und Juristen, Leitfaden in Laboratorien und bei Vorträgen. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh. Erste Hälfte. Preis 3 M.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig.

## General-Register

zum

### Chemischen Central-Blatt

III. Folge. I—XII. Jahrgang.  
(1870—1881.)

Bearbeitet von

**Prof. Dr. Rud. Arendt**,

Redakteur des Chemischen Central-Blattes.

Lex. 8. 1883. Preis 30 Mark.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig.

Über den

## Ursprung des Todes

von

**Dr. Alexander Goette**,

Professor in Rostock.

Mit 18 Original - Holzschnitten.

gr. 8. Preis 2 Mark.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig:

**ELSNER, Dr. FRITZ, Die Praxis des Nahrungsmittel-Chemikers.**

Anleitung zur Untersuchung von Nahrungsmitteln und Gebrauchsgegenständen. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 79 Holzschnitten. gr. 8. broschirt Mk. 4.— gebunden in Leinwand Mk. 5.— Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

## Königliche Webe-, Färberei- und Appreturschule zu Crefeld.

Die jetzt eröffnete **Färberei- und Appreturschule** verfolgt den Zweck, auf theoretischem und praktischem Wege angehende Färber, Zeugdrucker, Bleicher und Appreteure für ihren Beruf auszubilden.

Nähere Auskunft durch den  
Director **Lembecke**.

Für Chemiker  
liefert zuverlässig geprüfte  
**Mikroskope**  
**W. E. Boecker, Wetzlar.**

## Condensationstöpfe Patent Klein.

Zuverlässigste  
am  
Markte



Werden  
auf  
 $\frac{1}{4}$  Jahr  
zur  
Probe  
geliehen

500 Stück an eine einzige Fabrik geliefert.

**Klein, Schanzlin & Becker.**  
Frankenthal (Rheinfaiz).

Vertreter:

**M. H. Hartogh, Hamburg,**  
Neuerwall 16.

## GANDY's Baumwoll. Patent- Treib- Riemen.

Dehnfrei, selbst  
arbeit, gekreuzt

Ermäßigste

Hamburg,

14 neuer Wandrahm.

in Nizza u. Mosco  
und in Gabeln.

Preis!

Wien.

Opening No. 12.

**J. LEVY jr.**

Central-Depôt für den Continent.

Eine ganz kleine Probe Papaverin (etwa  $\frac{1}{10}$  g) liefs beim Schmelzen mit Kalihydrat schon deutlich qualitativ die Bildung von Protocatechusäure nachweisen; die dabei entweichenden Dämpfe rochen ammoniakalisch und gleichzeitig aromatisch. In größerem Maßstabe wurde die Kalischmelze in einer silbernen Retorte ausgeführt, welche mit Kühler und Vorlage verbunden war, welche letztere noch mit einem mit Salzsäure beschickten PELIGOT'schen Absorptionsapparate kommunizierte. Das Destillat bestand aus einer wässerigen, stark alkalischen und einer öligen Schicht, welche bald teilweise erstarrte, dies aber selbst in einer Kältemischung nicht mehr that, nachdem sie mit Salzsäure geschüttelt worden war; die salzsauren Lösungen wurden vereinigt und mit Kalilauge versetzt, welche einen Niederschlag erzeugte, der als Papaverin an Schmelzpunkt und Schwefelsäurereaktion erkannt wurde; die alkalische Lösung wurde nun destilliert, das Destillat, mit Salzsäure neutralisiert, hinterließ nach dem Eindampfen ein in schönen Blättchen krystallisierendes, leicht zerfließliches Chlorhydrat, dessen Platindoppelsalz genau den Platingehalt hatte, welcher dem Methyaminchloroplatinat zukommt. Das ölige Destillat hat einen guajakolähnlichen Geruch, siedet konstant bei  $218^{\circ}$ , giebt keine Farbenreaktion mit Eisenchlorid und hat die Zusammensetzung des *Dimethylhomobrenzcatechins*. Bei der Oxydation mit Chamäleonlösung erhält man *Protocatechudimethyläthersäure*, was durch Analyse und Schmelzpunkt ( $180^{\circ}$ ) erwiesen ist. Die Ausbeute an Dimethylhomobrenzcatechin wie auch an Methyamin ist eine sehr befriedigende.

Weniger einfach ist die Aufarbeitung der Schmelze selbst, in welcher sich als Hauptprodukt der Oxydation Protocatechusäure in großer Menge findet; in einem Falle betrug die Ausbeute an roher Protocatechusäure, wie sie durch Ausschütteln der angesäuerten Schmelze mit Äther gewonnen wurde, über 30 p. c. des angewandten Papaverins. Diese rohe Säure enthält nur noch geringe Mengen Oxalsäure und einer schwer in Wasser löslichen krystallinischen Substanz, über welche Vf. noch nicht in der Lage ist, etwas anzuführen. Beim Ansäuern der Schmelze fällt eine braune Substanz heraus, welche an kochendes Wasser einen in weißen Nadeln krystallisierenden Körper abgiebt, der bei ca.  $106^{\circ}$  schmilzt und mit Eisenchlorid eine rote Färbung giebt. Noch eine in schönen weißen Nadeln krystallisierende Substanz mit violetter Eisenreaktion wurde aus dem alkoholischen Auszuge der mit Kaliumcarbonat neutralisierten und eingedampften Schmelze erhalten. Mit dem Studium dieser Körper ist Vf. gegenwärtig beschäftigt.

Die beiden obengenannten flüchtigen Zersetzungsprodukte des Papaverins, Dimethylhomobrenzcatechin und Methyamin, entstehen auch bei der trocknen Destillation des Alkaloids. Ebenso scheinen sie bei der Destillation mit Kalk oder Zinkstaub gebildet zu werden, wenigstens entsteht in beiden ein öliges, nach Guajakol riechendes, und mit Eisenchlorid nicht reagierendes Destillat, und entweichen basische Dämpfe.

Barytwasser wirkt äußerst langsam auf Papaverin ein; nach zehntägigem Kochen am aufsteigenden Kühler war nur ein kleiner Bruchteil des angewandten Alkaloids zersetzt, obwohl während der ganzen Dauer des Versuches stetige aber äußerst schwache Entwicklung ammoniakalischer Dämpfe nachweisbar war. Der mit Kohlensäure von Baryt befreite Rückstand enthielt neben unverändertem Papaverin nur ganz geringe Quantitäten einer guajakolähnlich riechenden Schmiere. Der Versuch soll bei höherer Temperatur und unter Druck wiederholt werden. Natriumamalgam verwandelt Papaverin nach längerer Einwirkung in alkoholischer Lösung in ein dickes Öl, welches nach längerem Stehen Krystallansätze zeigt. Mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium gelingt es nicht, ein Acetylprodukt des Papaverins darzustellen, woraus wohl auf das Fehlen von Hydroxylgruppen zu schließen ist, um so eher, als Papaverin sich nicht, wie beispielsweise Morphin, in Alkalien auflöst.

Erhitzt man Papaverin mit Salzsäure auf  $130^{\circ}$ , so entweicht nach dem Öffnen des Rohres ein Gas, welches mit Kalilauge gewaschen, mit grün gesäunter Flamme brennt, also wohl Chlormethyl ist. Man hat eine klare Lösung, aus der durch Alkohol nichts fällbar ist. Der Verdampfungsrückstand ist ein dickes braunes Öl, dessen verdünnte alkoholische oder wässrige Lösung mit Eisenchlorid eine sehr intensive smaragdgrüne Färbung giebt, welche auf vorsichtigen Zusatz verdünnter Sodälösung in eine rote übergeht, eine Reaktion, welche wahrscheinlich durch die Gegenwart von Homobrenzcatechin veranlaßt wird. Mit Kalilauge färbt sich das Öl in wässriger Lösung dunkelbraun. Sodälösung erzeugt in der wässrigen Lösung des Öles einen weissen flockigen Niederschlag, der abfiltriert, bald harzig zusammenbackt und an der Luft schnell grün wird. Die Eigenschaften dieses Körpers erinnern an jene des Apomorphins. Vf. hofft, bald in der Lage zu sein, näheres über das Papaverin mitzuteilen. (Monatsh. f. Chem. 4. 704—7.)

J. Habermann, Über das *Arbutin*. (Monatsh. f. Chem. 4. 753—86.)

P. Tatarinoff, Über das *Pepton des Gelatins*. Vor mehreren Jahren hat der Vf. nachgewiesen, daß das Produkt der Einwirkung von Verdauungsfermenten auf Gelatine dieselben Eigenschaften besitzt, wie der Körper, welchen man durch Einwirkung von

Säuren und Alkalien allein oder von Fäulnisfermenten und von Wasser bei höherer Temperatur auf Gelatine erhält. Man hat diesem Körper den Namen Gelatinopepton gegeben. Unglücklicherweise ist die Zusammensetzung, sowie der chemische Charakter nur ungenügend bekannt. So differieren z. B. die Zahlen, welche NENCKI für das pankreatische Gelatinopepton erhalten hat, vollständig von denen, welche HORMEISTER bei seinen Untersuchungen über die Metallverbindungen dieses Peptons erhielt. Der Vf. hat diesen Gegenstand wieder aufgenommen und giebt einen vorläufigen Bericht über die erhaltenen Resultate.

Vor allen Dingen schien es nötig, die Zusammensetzung des Körpers zu bestimmen, welcher entsteht, wenn man Magensaft auf Gelatine einwirken läßt. Der Vf. digerierte reine Gelatine mit künstlichem Magensaft (0,3 p. c. HCl) bei 40°; nach Beendigung der Verdauung sättigte er die Flüssigkeit mit Calciumcarbonat, kochte, filtrierte und konzentrierte das Filtrat, um es dann mit Alkohol zu fällen. Nach 24 Stunden löste er den Niederschlag in kaltem Wasser und unterwarf die filtrierte Lösung der Dialyse, wobei mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert wurde. Man konzentrierte die so gereinigte Lösung des Peptons und fällte dasselbe von neuem durch Alkohol. Der auf diese Weise erhaltene Körper hinterließ nicht die geringsten Spuren von Asche. Seine Zusammensetzung wurde gefunden: 50,00 und 49,53 C; 7,26 und 7,00 H; 17,57 und 17,69 N. Man ersieht aus diesen Analysen, daß das Gelatin während seiner Umwandlung in Pepton keine großen Veränderungen erleidet. Man kann, wenn man die obigen Ziffern mit der Zusammensetzung des Gelatins (50,40 C, 6,64 H, 18,34 N für Knochenleim nach MULDER) vergleicht, nur sagen, daß unter dem Einflusse des Magensaftes die Elemente des Wassers sich mit dem Gelatin verbinden, sowie dies die meisten Physiologen für die übrigen Eiweißkörper annehmen. Es werden noch weitere Untersuchungen nötig sein, um diese Frage vollständig zu erörtern.

Wenn man reine Salzsäure für sich allein ohne Pepsin auf das Gelatin einwirken läßt, so erhält man mit dem Unterschiede, daß die Einwirkung eine längere Zeit dauern und die Temperatur etwas höher sein muß, einen Körper von fast derselben Zusammensetzung: 50,05 C; 7,33 H; 17,69 N. (C. r. 97. 713—14. [24.\*] Sept.)

## 5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

**Balland, Untersuchungen über das Mehl.** Aus derselben Sorte Mehl lassen sich sehr verschiedene Mengen Kleber erhalten, je nach der Art, wie man dabei verfährt. Diese Verschiedenheit wird durch den Wassergehalt des Klebers bedingt. Der Kleber kann sehr verschiedene Mengen Hydratwasser enthalten. Mehl von weichen Getreidesamen ist reicher an Wasser, als solches von harten. Kleber, welcher aus frisch angerührtem Mehlteige erhalten wird, ist wasserärmer, als solcher, den man gewinnt, nachdem der Teig einige Stunden gestanden hat; auch der Kleber von altem Mehle ist wasserärmer. Gewisse Substanzen, z. B. Kochsalz, Ammoniumacetat, Kaliumcarbonat, Glycerin etc. können dem Kleber das Wasser entziehen. Beim Waschen mit viel Wasser nimmt Kleber, welcher an Gewicht verloren hat und hart geworden ist, sein ursprüngliches Gewicht und alle Eigenschaften eines guten Klebers wieder an. Durch lange fortgesetztes Waschen verliert der Kleber einen Teil seines Gewichtes. Der Kleber aus hartem Getreide verliert durch Waschen weniger, als solcher aus weichem. Aus frischem Teige bereiteter Kleber verliert weniger als solcher, welcher erst nach mehreren Stunden aus dem Teige gewonnen worden war. Der Kleber von altem Mehle verliert mehr, als solcher aus frischem Mehle.

Um die Fehlerquellen bei der Bestimmung des feuchten Klebers zu vermeiden, ist es am besten, folgendermaßen zu verfahren: Man bereitet aus 50 g Mehl und 20—25 g Wasser einen Teig, läßt denselben 25 Minuten stehen, teilt ihn in zwei gleiche Teile und extrahiert aus dem einen Teile den Kleber sofort, aus dem anderen Teile aber nach einer Stunde. Dann knetet man ihn stark zwischen den Händen, bis das Wasser klar abläuft, fährt noch zehn Minuten lang mit Auswaschen fort und wägt von neuem. Auf diese Weise erhält man aus einem und demselben Mehle vier Zahlen, von denen man das Mittel nimmt. (C. r. 97. 496—97. [13.\*] August.)

**Märcker, Der Stickstoffhaushalt des Bodens.** Vortrag, gehalten bei der 34. Generalversammlung des landwirtschaftlichen Centralvereins der Provinz Sachsen. (SCHEIBLER's neue Ztschr. für R.-Z.-Ind. 11. 93—97.)

**J. Nessler, Düngungsversuche zu Tabak.** (Landw. Vers.-Stat. 29. 308—19.)

**G. Hüfner und E. Külz, Untersuchungen zur physikalischen Chemie des Blutes.** Quantitative Bestimmung der Hämoglobinnengen, welche beim Schütteln verdünnter Lösungen dieses Farbstoffes mit atmosphärischer Luft von wechselndem Kohlenoxydgehalte an letzteres Gas gebunden werden. (Journ. prakt. Chem. 28. 256—69.)

**Franz Hundeshagen**, *Zur Synthese des Lecithins.* (Journ. prakt. Chem. **28**. 219 bis 255.)

## 6. Mineralogische und geologische Chemie.

**Alex. Gorgen**, *Über die künstliche Darstellung von Rhodomit und Tephroit.* (C. r. **97**. 320—23. [30.\*] Juli.)

**Dieulafoy**, *Schichtung, Association und wahrscheinliche Bildungsweise des Schwerspath, Cölestins und des Anhydrits.* (C. r. **97**. 51—53. [2.\*] Juli.)

**C. Friedel und Ed. Sarasin**, *Über die künstliche Darstellung von Albit auf nassem Wege.* (C. r. **97**. 290—94. [30.\*] Juli; C.-Bl. 1883. 568.)

**B. Delachanal**, *Über die Zusammensetzung des Asphalts.* Der Vf. erhielt durch DUMAS' Vermittelung einige Kilogramme Asphalt aus dem toten Meere, um denselben zu untersuchen. Er fand darin einen beträchtlichen Schwefelgehalt, und dadurch scheint sich dieser Asphalt von den meisten bekannten bituminösen Substanzen zu unterscheiden. Nähere Erkundigungen ergaben, daß man das Erdpech in Palästina ehemals als Mittel gegen Insekten anwendete, und daß man dabei drei Sorten unterschied. 1. Asphalt, welcher von Zeit zu Zeit vom toten Meere ausgeworfen wird, und welcher mit dem obigen identisch zu sein scheint. 2. Solcher, welcher sich auf dem Boden in der Nähe des toten Meeres findet. 3. Solcher, welcher man an verschiedenen Lokalitäten durch Ausgrabung aus dem Boden gewinnt.

Die letzte Sorte ist weich und fast flüssig, die beiden anderen sind fest. Der Asphalt des Handels und der, welchen der Vf. durch DUMAS erhielt, sind beide fest. Sie lösen sich mit Leichtigkeit nur in Benzin und ähnlichen Kohlenwasserstoffen. Der vom Vf. untersuchte ist sehr dunkelbraun, jedoch nicht völlig schwarz. Er bildet große zerreibliche Blöcke mit muschelförmigem Bruche. Bei der Destillation entwickeln sich reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff. Um den Schwefelgehalt zu bestimmen, wurde ein Teil des Harzes mit 12 Teilen Kaliumnitrat und 36 Teilen Natriumcarbonat geglüht, der Rückstand in sehr verdünnter Salpetersäure gelöst, die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt. Man fand 3,02 p. c. Schwefel. Eine Sorte käuflicher Asphalt enthielt 3,14 p. c. Schwefel. Dieser Schwefelgehalt kann nicht einem Gehalte an Metallsulfiden zugeschrieben werden, denn beim Verbrennen hinterließ der Asphalt nur 0,273 p. c. Asche.

Beim Erwärmen schmilzt der Asphalt, und bei starkem Erhitzen entwickeln sich Schwefelwasserstoff und gasförmige Kohlenwasserstoffe, welche sich zu einem stark gefärbten Öle verdichten. Von diesem Öle erhielt der Vf. durch Verarbeitung von 8,715 kg Bitumen 2,356 kg Öl, d. h. 27 p. c. Der aufgeblähte Rückstand in der Retorte ist fast schwarz und sehr leicht zerreiblich. Das rohe Öl wurde durch Destillation in sechs Fraktionen geteilt. Bei drei Versuchen ergaben sich folgende Zahlen:

| Fraktion           | I.  | II. | III. | Mittel |
|--------------------|-----|-----|------|--------|
|                    | g   | g   | g    | p. c.  |
| Unter 110° . . .   | 12  | 6   | 12   | 3,5    |
| von 110—200° . . . | 69  | 69  | 69   | 16,6   |
| von 200—250° . . . | 56  | 59  | 62   | 15,0   |
| von 250—300° . . . | 88  | 93  | 97   | 23,0   |
| von 300—360° . . . | 112 | 114 | 109  | 28,1   |
| über 360° . . .    | 55  | 56  | 50   | 13,6   |
| Verlust . . .      | 7   | 4   | 1    | —      |
|                    | 400 | 400 | 400  | 100,0  |

Diese Öle sind in frischem Zustande fast farblos, aber sie färben sich bald im Lichte. Mit Schwefelsäure bei 66° behandelt und mit schwach alkalischem Wasser gewaschen, werden sie farblos oder schwach gelb gefärbt. In diesem Zustande lassen sie sich gut aufbewahren und zeigen in bezug auf spezifisches Gewicht, Geruch und sonstige Eigenschaften die größte Analogie mit den durch Destillation des rohen natürlichen Petroleums erhaltenen Produkten.

Proben dieser Fraktionen wurden in rauchender Salpetersäure gelöst. Die Fraktionen, welche über 300° gesammelt wurden, hinterließen einen farblosen, nicht nitrirten, bei 15° festen Rückstand, identisch mit Paraffin. (C. r. **97**. 491—94. [13.\*] August.)

**Adolf Mayer**, *Einige Bemerkungen zur Kenntnis des Dopplerits.* Eine Analyse des Dopplerits ergab 84,6 p. c. Wassergehalt. Die Zusammensetzung der trocknen Substanz: 55,8 p. c. Kohlenstoff, 4,8 p. c. Wasserstoff, 0,0 p. c. Stickstoff, 4,2 Asche, 35,2 Sauer-

stoff (Rest), oder auf die aschefreie Substanz berechnet: 58,2 p. c. Kohlenstoff, 5,0 Wasserstoff, 36,8 Sauerstoff.

Hiermit stimmt am besten die Formel  $C_{17}H_{18}O_8$ . Der Dopplerit ist vollständig in Kali- und Natronlauge auflöslich, dagegen nur teilweise in Ammoniakflüssigkeit. Die so entstehenden braunen Lösungen werden bis fast zur völligen Entfärbung niedergeschlagen durch Mineralsäuren oder deren Salze mit den alkalischen Erden. Nach diesen Ergebnissen würde der Dopplerit nahezu reine Humussäure sein. (L. Vers.-St. 29. 313—15.)

## 7. Analytische Chemie.

**Alfred Waage, Bemerkungen über die Stickstoffbestimmung nach Dumas.** Bei Ausführung zahlreicher Stickstoffbestimmungen ist Vf. Schwierigkeiten begegnet, die zwar nicht unbekannt, aber doch, wie es scheint, nicht genug gewürdigt sind. Die Verdrängung der Luft aus dem Apparate durch Kohlensäure gelingt nämlich nur dann annähernd vollständig, wenn sie bei hoher Temperatur durchgeführt wird; bei dem gewöhnlichen Verfahren dagegen, auch wenn man sehr lange Zeit Kohlensäure (mit Hilfe eines besonderen Entwicklungsapparates) durchleitet, bleibt, besonders bei Anwendung von feinem Kupferoxyd, erheblich viel Luft in dem Apparate zurück, die erst während der Verbrennung zugleich mit dem Stickstoffe zur Entwicklung kommt. Vf. fand in einigen Bianco-Ver suchen (ohne Substanz) ihre Menge = 1—2 ccm. Durch wiederholtes abwechselndes Auspumpen des Apparates (mit Hilfe einer BUNSEN'schen Pumpe) und Füllen mit Kohlensäure kann der Fehler zwar verringert, doch kaum beseitigt werden. Die besten Resultate bekam Vf. bei Anwendung des folgenden Verfahrens:

In einem Rohre von 100 cm Länge, das rückwärts ausgezogen war, folgten der Reihe nach 20—25 cm Natriumdicarbonat, 8 cm körniges Kupferoxyd, dann höchstens 5 cm feines Kupferoxyd mit der Substanz. (Man kann das feine Kupferoxyd bei Flüssigkeiten und leicht verbrennlichen Substanzen ganz weglassen). 40 cm körniges Kupferoxyd, eine Rolle aus Kupferdrahtnetz von 12 cm und eine Rolle aus oxydiertem Kupfernetze von 8 cm Länge. —

Es wurde nun zunächst durch Kohlensäure auf einem Entwicklungsapparate die Hauptmenge der Luft verdrängt, dann das Rohr rückwärts abgeschmolzen und seiner ganzen Länge nach erhitzt, mit Ausnahme von 10 cm, wo sich die Substanz befand. Das Natriumdicarbonat erhitzt man erst, und zwar schwach, wenn das Kupferoxyd bereits in dunkler Rotglut ist. Der größte Teil des Dicarbonates muß aufgespart werden für den Schluss der Operation. Jetzt werden rückwärts die Flammen ausgelöscht bis auf eine, welche sich zwischen der Substanz und dem Dicarbonat befindet und verhindern soll, daß erstere nach rückwärts diffundiert. Man führt nun die Verbrennung wie gewöhnlich durch. (Monatsh. f. Chem. 4. 731—32.)

**Hans Freiherr von Jüptner, Das übermangansäure Kali als Titerflüssigkeit.** Der Vf. hat eine Chamäleonlösung mehrere Monate lang aufbewahrt und von Zeit zu Zeit den Titer genommen. Da die Lösung hauptsächlich zu Manganbestimmungen diente, so wurde ihr Wert auch in Gewichtsteilen dieses Elementes ausgedrückt:

|                 |       |   |                    |
|-----------------|-------|---|--------------------|
| 12. Sept. 1882: | 1 ccm | = | 0,000 949 800 g Mn |
| 1. Okt.         | „     | = | 0,001 032 917 „    |
| 6. „            | „     | = | 0,001 059 402 „    |
| 11. „           | „     | = | 0,001 215 200 „    |
| 29. „           | „     | = | 0,000 918 489 „    |
| 2. Nov.         | „     | = | 0,001 032 921 „    |
| 9. „            | „     | = | 0,001 032 921 „    |
| 23. „           | „     | = | 0,001 115 551 „    |
| 2. Dez.         | „     | = | 0,001 115 551 „    |
| 19. „           | „     | = | 0,001 118 314 „    |

Im allgemeinen war der Titer immer konzentrierter geworden, was sich wohl nur durch ein Verdunsten des Lösungsmittels erklären läßt; zwischen dem 11. und 29. Oktober aber hatte sich, aus unbekannter Ursache, ein starker brauner Bodensatz gebildet, und der Titerwert der Lösung war dementsprechend bedeutend gesunken. (Österr. Ztschr. 31. 502.)

**H. Wilfarth, Über eine neue Methode der Salpetersäurebestimmung.** Die vom Vf. empfohlene Methode beruht auf dem Prinzip der SCHLÖSING'schen. In Bezug auf Schnelligkeit der Ausführung und Genauigkeit der Resultate soll sie alle bisherigen Bestimmungsmethoden der Salpetersäure übertreffen. Nach der SCHLÖSING'schen Methode wird durch Einwirkung von Eisenchlorür auf die salpetersäurehaltige Substanz Stickoxyd entwickelt,

das man über Quecksilber auffängt; schliesslich verwandelt man das Stickoxyd durch Zuleiten von Sauerstoff in Salpetersäure und bestimmt diese durch Titrieren. Vf. verwandelt das Stickoxyd durch Wasserstoffsperoxyd in Salpetersäure und bestimmt diese durch Titrieren mit Natronlauge. Die Ausführung der Analyse geschieht in folgender Weise:

Der Zersetzungskolben von 250 ccm Inhalt ist durch einen dreifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen. Ein Rohr führt vom Kohlensäureapparat bis zum Boden des Kolbens, ein Scheidetrichter mit Gashahn geht durch die zweite Bohrung, und ein drittes Rohr führt das Stickoxyd ab und leitet es, um es von Salzsäure zu befreien, in ein in kaltem Wasser befindliches Probierrohr mit etwas Sodälösung, dann in ein ebensolches Gläschen, das mit 10 ccm titrierter Natronlauge gefüllt ist. Letzteres dient nur zur Kontrolle und darf bei der Operation keine Säure aufnehmen. Man bringt nun in den Zersetzungskolben etwa 0,5 g Salpeter in 20 ccm Wasser gelöst und treibt alle Luft durch Kohlensäure aus, dann fügt man durch den Scheidetrichter 30 ccm einer konzentrierten Eisenchlorürlösung und 60 ccm Salzsäure (1,124 spez. Gew.) zu und erhitzt langsam, nachdem man das zweite Probierrohr mit den Absorptionsgefässen verbunden hat. Diese bestehen aus einem Kolben von ungefähr 300 ccm Inhalt und einem Apparat, der einem Will-Varrentrapp ähnlich ist, nur daß die vordere Birne desselben bis zum Inhalt von 150 ccm vergrößert und die Achse derselben horizontal gelegt wurde. Man bringt nun in den Kolben 20 ccm titrierter Natronlauge und 20 ccm Wasserstoffsperoxyd, spült den Hals mit etwas Wasser ab und saugt etwa ein Drittel in den Apparat, den man so aufstellt, daß ein Teil der Flüssigkeit in der großen Kugel sich befindet, während der Rest im hinteren Teile des Apparates zweimal von den Gasblasen durchstrichen wird. Der Kolben hat ein Zuleitungsrohr, das durch den Kautschukstopfen hindurch bis dicht an die Oberfläche der Flüssigkeit geführt wird, also nicht in dieselbe hineintaucht. Durch die zweite Bohrung des Stopfens geht oben ein Rohr ab, welches mit dem oben beschriebenen Apparat verbunden wird. Man muß vermeiden, das Wasserstoffsperoxyd einer Bewegung durch die Gasblasen auszusetzen, weil es sich sonst zu rasch zersetzt. Es ist zweckmäßig, außer diesem Apparat noch einen zweiten, ebenso eingerichteten anzufügen, dessen Inhalt aus 10 ccm Natron und 5 ccm Wasserstoffsperoxyd besteht und für sich titriert wird. Wenn man nämlich zu rasch erhitzt, so geht die Entwicklung von Stickoxyd so plötzlich vor sich, daß zuweilen geringe Mengen nicht absorbiert werden. Richtet man aber, wie es zweckmäßig ist, die Zersetzung so ein, daß sie ca. 30 Minuten dauert, so pflegt der zweite Apparat nichts mehr aufzunehmen.

Wenn die Operation beendet und durch Kohlensäure alles Stickoxyd ausgetrieben ist, so spült man den Inhalt des Apparates in den Kolben zurück, kocht die alkalische Lösung 5 Minuten lang, übersättigt mit Schwefelsäure, kocht noch 10 Minuten und titriert mit Natron zurück. 1 ccm Natron entspricht 0,006 670 g Natron. Als Indikator hat sich Lackmus in glycerinhaltiger Lösung am besten bewährt. (Zachr. d. Ver. f. d. Rüb.-Zuck.-Ind. 20. 511—513.)

**M. Hönl** und **A. Zatzek**, *Zur direkten Bestimmung der Kohlensäure bei Gegenwart von Sulfiden, Sulfiten und Thiosulfaten der Alkalien*. Diese Methode gestattet die Bestimmung der Kohlensäure neben gleichzeitig auftretender schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff. Das Prinzip derselben beruht darauf, daß Kaliumpermanganat unter Einhaltung gewisser Bedingungen — dieselben sollen in der folgenden Abhandlung eingehend erörtert werden — die Sulfide, Sulfite und Thiosulfate der Alkalien nahezu vollständig in Sulfate umsetzt, so zwar, daß nach der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf ein Gemenge aller dieser Körper mit Carbonaten, bei der hierauf erfolgenden Zersetzung durch Säuren nur Kohlensäure in Gasform auftritt.

Die Ausführung dieser Methode wird in folgender Weise bewerkstelligt: Die zu untersuchende Substanz wird in ein ca. 300 ccm fassendes Kölbchen gebracht, welches durch einen zweibohrigen Kautschukstöpsel verschlossen wird; durch die eine Bohrung führt ein Hahntrichterrohr bis nahe an den Boden des Kölbchens, durch die andere Bohrung steht dieses mit Hilfe eines vorstofsartig ausgezogenen Glasrohres der Reihe nach mit folgenden Apparaten luftdicht in Verbindung:

1. Mit einem mit einer verdünnten und schwach angesäuerten Kaliumpermanganatlösung gefüllten LIEBIG'schen Kugelapparate.
2. Mit einer mit Chlorcalcium gefüllten U-Röhre.
3. Mit einem mit Kalilauge ( $d = 1,27$ ) versehenen, vorher gewogenen LIEBIG'schen Absorptionsapparate.
4. Mit einer U-Röhre, mit Chlorcalcium gefüllt.

Nachdem die einzelnen Teile des Apparates zusammengefügt sind, und man sich in der bekannten Weise von dem luftdichten Verschlusse an den Verbindungsstellen überzeugt hat, läßt man durch das Trichterrohr eine konzentrierte Lösung von Kaliumpermanganat — ungefähr 5 g zu 1 l gelöst — unter vorsichtigem Umschwenken solange einfließen, bis die Lösung bleibend dunkelrot gefärbt erscheint, mit anderen Worten, ein Überschuss von Kaliumpermanganat eingetreten ist; hierauf wird die zur Zersetzung des Carbonates not-

wendige Säure — man wendet verdünnte Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure etc., niemals aber, aus leicht erklärlichen Gründen, Salzsäure an — eingeführt, der Hahn des Trichterrohres geschlossen und nun unter anfänglich sehr gelindem Erwärmen, das man allmählich bis zum schwachen Sieden der Flüssigkeit steigert, die Zersetzung des kohlen-sauren Salzes und die Austreibung der Kohlensäure zu Ende geführt. Man öffnet dann zum Schlusse, indem man das Erhitzen unterbricht, den Hahn des Trichterrohres, setzt dieses entweder mit einer mit Ätzalkalstückchen gefüllten U-Röhre oder einer mit Kalilauge versehenen Waschflasche in Verbindung und beginnt gleichzeitig mit Hilfe eines Aspirators einen schwachen Luftstrom durch den Apparat zu saugen. Nach  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  stündigem Durchsaugen der Luft kann der Apparat auseinander genommen werden. Die Gewichtszunahme des mit Kalilauge gefüllten Absorptionsapparates giebt natürlicherweise direkt die Menge der Kohlensäure an.

Das Einschalten des mit Kaliumpermanganat gefüllten LIEBIG'schen Kugelapparates hat den Zweck, etwa sich bildende schweflige Säure und Schwefelwasserstoff, wenn eine zur Umsetzung der Schwefelverbindungen ungenügende Menge von Kaliumpermanganat in das Kölbchen eingeführt wurde, zurückzuhalten; unter den später angegebenen Analysen findet sich ein Beispiel dafür, daß beim Hinweglassen dieses Apparates wesentlich höhere Resultate erhalten werden können. (Monatsh. f. Chem. 4. 733—37.)

**M. Hönig und A. Zatzek,** Über die *Einwirkung von Kaliumpermanganat auf einige Schwefelverbindungen*. Die Vff. haben die diesbezüglichen Arbeiten früherer Forscher revidiert und durch neue Versuche ergänzt. Die erhaltenen Resultate lassen sich in folgendem zusammenfassen:

1. Die *Thiosulfate* der Alkalien werden in der Kälte durch übermangansaures Kali nur in alkalischer Lösung vollständig oxydiert. Unabhängig von der Konzentration der angewendeten Permanganatlösung werden auf einen Teil Natriumthiosulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{aq}$ ) 1,6366 Gewtl. Kaliumpermanganat zur vollständigen Oxydation verbraucht. Der bei dem Prozesse sich bildende Niederschlag kann am besten durch die Formel  $\text{KH}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  ausgedrückt werden.

2. Die *Sulfide* der Alkalien werden sowohl in der neutralen, als auch in der alkalischen Lösung vollkommen bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert. Die Menge des zur Oxydation von einem Gewichtsteile Natriumsulfid ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) verwendeten Permanganates ist abhängig von der Konzentration der Chamäleonlösung, und zwar wird um so weniger von derselben verbraucht, je verdünnter die angewendete Permanganatlösung vorliegt. Die sich bildenden Manganniederschläge haben eine wechselnde, gleichfalls von der Konzentration der Chamäleonlösung abhängige Zusammensetzung.

3. Bei der Einwirkung des übermangansäuren Kalis auf die *Mono-* und *Polysulfide* der Alkalien in der Kälte bilden sich: Schwefelsäure, Trithionsäure und Schwefel; in der Kochhitze wird so gut wie aller Schwefel in Schwefelsäure überführt. (Monatsh. f. Chem. 4. 738—52.)

**A. Guyard,** *Nachweis von Mangan im künstlichen Zink etc., und Nachweis von Wismut im künstlichen Blei durch Elektrolyse*. Der Vf. hat beobachtet, daß das künstliche Zink fast regelmässig Spuren von Mangan enthält: dieses Metall stammt ohne Zweifel aus dem Galmei. Die Zinkasche oder das Zinkoxyd, gemischt mit metallischem, fein verteiltem Zink, welches bei der Darstellung oder beim Schmelzen des Zinks sich bildet, ist ebenfalls mehr oder weniger reich an Mangan. Sie enthält ausserdem Eisen, Kupfer, Blei und die nicht flüchtigen Verunreinigungen des Zinks. Um die Gegenwart von Mangan in der Zinkasche und im Galmei nachzuweisen, werden beide durch Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, gelöst. Man läßt absetzen, ohne zu filtrieren und unterwirft die Substanz der Elektrolyse, indem man als negativen Pol einen Kupfer- oder Messingdraht, und als positiven Pol einen Platindraht anwendet. Nach einigen Augenblicken wird der positive Pol mit einer prachtvoll rosavioletten Aureole von Übermangansäure umgeben; aus der Intensität der Färbung kann man sich eine Vorstellung von dem relativen Mangangehalte machen. Die negative Elektrode bedeckt sich mit einer glänzenden Schicht von metallischem Zink. Um das Mangan im künstlichen Zink nachzuweisen, schmilzt man eine nicht zu kleine Menge des Metalles im Tiegel bei niedriger Temperatur und verwendet die dabei sich bildende Asche zur Analyse.

Elektrolysiert man eine etwas konzentrierte Lösung von chemisch reinem Zink mit einer negativen Elektrode von Platin und einer positiven von künstlichem Blei und setzt den Versuch eine Zeit lang fort, so bedeckt sich die Bleiplatte allmählich mit einer dicken Schicht Bleioxyd; enthält das Metall Wismut, so löst sich dieses und schlägt sich mit dem Zink auf dem negativen Pole nieder; das Kupfer, welches stets im künstlichen Blei enthalten ist, geht in derselben Weise durch die Flüssigkeit, so daß beim Auflösen des gefällten Zinks in verdünnter Schwefelsäure eine braune schwammige Masse zurück-



bleibt, in welcher man leicht die Gegenwart von Kupfer und Wismut nach bekannten Methoden nachweisen kann. (C. r. 97. 673—74. [17.] Sept.)

J. H. Gladstone und A. Tribe, *Über eine vermeintliche Probe auf Alkohol.* (Journ. Chem. Soc. 43. 346. Ang.; C.-Bl. 1883. 461.)

### *Kleine Mitteilungen.*

**Über das Alkophyr und über die wahre und die sogen. Biuretreaktion, von ERNST BRÜCKE.** (Forts. aus vorig. Nr.). Unter Purpur versteht Vf. eine Farbe, die nicht im Spektrum vorkommt, die spektral nur erzeugt werden kann, wenn man zwei Spektren in der Art zur teilweisen Deckung bringt, daß das rote Ende des einen über das violette des anderen fällt. Auch hat man wohl auf die Farbe des Hintergrundes zu achten, auf den man durch die Lösung sieht. Zweckmäßig stützt man das Reagierglas auf ein weißes Papier und betrachtet die Färbung, welche auf dem Papiere durch das durch die Lösung einfallende Licht entsteht. Leider kann man nicht sagen, daß eine Alkophyrlösung, die bei dieser Probe ein entsprechendes Verhalten zeigt, rein sei. Aus einer weit vorgerückten Eiweißverdauung fällte Vf. den größeren Teil des Fällbaren mit Phosphorwolframsäure, filtrierte und fällte den Rest. Diesen zweiten Niederschlag zersetzte er mit Ätzbaryt, fällte den überschüssigen Baryt mit schwefelsaurem Natron, filtrierte und machte mit einer Probe des Filtrates die Biuretreaktion. Vf. fügte soviel Kupferlösung hinzu, daß ein etwa 2 cm hoher Niederschlag am Boden lag, und doch blieb die Flüssigkeit trotz allen Schüttelns purpurfarben, d. h. röter, als das spektrale Violett, wenn sie auch mehr zum Violett neigte, als bei geringerem Kupferzusatz. Sie war nicht reine Alkophyrlösung, denn sie war nicht frei von bleischwärendem Schwefel und wurde, abgedampft und in Weingeist wieder gelöst, von der weingeistigen ammoniakalischen Bleilösung noch gefällt. Ihr gutes Verhalten bei der Biuretreaktion rührte wahrscheinlich davon her, daß jedes Abdampfen vermieden war. Bei der vorerwähnten, sorgfältiger gereinigten Alkophyrlösung waren zwar die violett-färbenden Verdauungsprodukte weggeschafft, aber es konnten beim Abdampfen neue violett- oder blaufärbende Substanzen entstanden sein.

Die Flüssigkeiten, welche durch Zersetzung der bei der Reinigung erhaltenen beiden Bleiniederschläge gewonnen waren, wurden gleichfalls untersucht. Bei beiden ließ sich die Farbe, die bei Zusatz von Kali und Kupfersulfat entstand, in tiefes Violett überführen, noch ehe ein ungelöster Rest von Kupferhydroxyd blieb. Dies war auch noch der Fall, nachdem die Flüssigkeiten durch Phosphorwolframsäure gefällt und die Niederschläge mittels Ätzbaryt wieder zersetzt waren.

Die vom ersten Bleiniederschlage gewonnene Flüssigkeit ward, wenn sie mit Essigsäure angesäuert wurde, noch durch Blutlaugensalz getrübt, die vom zweiten Bleiniederschlage gewonnene aber nicht. Der oder die aus letzterer durch Phosphorwolframsäure gefällten Körper mußten also zu den sogen. Peptonen gerechnet werden, und doch verhielt sich wenigstens einer unter ihnen bei der Biuretreaktion wesentlich anders, als das Alkophyr, wie aus dem Gesagten hervorgeht.

Wenn Vf. hier und anderswo von sogen. Peptonen redet, so geschieht dies deshalb, weil nicht alle Autoren mit diesem Namen ein und dasselbe bezeichnet haben. Die Berechtigung des Ausdrucks als einer Bezeichnung für Verdauungsprodukte, die gewisse Eigenschaften der Eiweißkörper verloren haben, andere noch besitzen, will Vf. damit nicht anfechten.

Der in Rede stehende Niederschlag enthielt auch noch bleischwärenden Schwefel, aber nur in geringer Menge. Das aus der mit essigsaurem Blei und Ammoniak ausgefällten weingeistigen Lösung erhaltene Alkophyr aber gar keinen. Überhaupt schwefelfrei war es, wie Vf. schon erwähnt hat, nicht; denn sowohl mittels Nitroprussidnatrium, als auch durch Schmelzen mit Salpeter und Kali konnte er Schwefel nachweisen. Für letzteres Verfahren hatte er eine Portion Alkophyr in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Ammoniak abgedampft, dann wieder gelöst, filtriert und endlich wieder zur Trockenheit gebracht. Es geschah dies, um die Substanz vollständig barytfrei zu machen. Durch bloßes Einleiten von Kohlensäure gelingt dies nicht.

Eine andere Probe desselben Alkophyrs löste sich in Wasser, dem Vf. Chlorwasserstoffsäure und einige Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Baryt zusetzte, kochte sie damit auf und erhielt sie dann im Wasserbade noch durch fast drei Stunden bei 100°. Die Flüssigkeit wurde sehr dunkel, fast schwärzlich und zeigte sich beim Verdünnen tief violett in derselben Tiute, die man erhält, wenn man Eiweißkörper mit starker Salzsäure behandelt, aber ein Niederschlag setzte sich nicht ab, weder ein solcher von schwefelsaurem Baryt, noch ein anderer. Mit Kali übersättigt, entfärbte sich die Flüssigkeit, und als Vf. Kupferlösung hinzufügte, wurde sie purpurviolett, bei weiterem Zusatz von Kupfersulfat aber indigoblau. Es war also hier eine neue Sub-

stanz entstanden, welche Kupferhydroxyd mit blauer Farbe auflöste. Diese Substanz konnte nicht Ammoniak sein, denn NESSLER'sches Reagens wies nur geringe Spuren desselben nach.

Eine andere Probe versetzte Vf. mit Salpetersäure und einigen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Baryt. Als diese gekocht wurde, ließ sie anfangs ein lichtiges, dann schön goldgelbes Sediment fallen. Die darüberstehende Flüssigkeit war gelb. Als er eine Probe desselben mit Kali übersättigte, ward sie tief orange, entsprechend der sogen. Xanthoproteinreaktion. Als er nun noch Kupferlösung hinzufügte, löste sich das gebildete Hydroxyd nicht, und es entstand keine rote Farbe.

Die leichte Zerstörbarkeit der Alkophyrreaktion durch Salpetersäure ist bemerkenswert, weil dieselbe sonst eine beträchtliche Widerstandsfähigkeit zeigt. Sie wird zwar durch Kochen mit Schwefelsäure zerstört, widersteht aber, wie wir gesehen haben, bis zu einem gewissen Grade der kalten konzentrierten Schwefelsäure.

Eine wässrige Lösung von noch nicht gereinigtem Alkophyr hat Vf. 15 Minuten lang mit viel Ätzbaryt gekocht und doch nachher noch die Biurettreaktion erhalten. Eine andere Portion derselben wässrigen Lösung hat Vf. mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure versetzt, aufgeköcht und durch fünf Minuten im schwachen Sieden erhalten. Als er die Säure durch Hineinwerfen von Stücken von Natriumcarbonat getilgt hatte und Ätzkali und Kupfersulfat hinzufügte, trat die Reaktion noch ein.

Solange man keine verlässlicheren Mittel zur Reindarstellung des Alkophyrs hat, als jetzt, wird es kaum an der Zeit sein, dasselbe einer Elementaranalyse zu unterwerfen. Sollte aber jemand eine solche anstellen wollen, so wird er sich immer von zwei Dingen überzeugen müssen, von dem entsprechenden Verhalten bei der Biurettreaktion und davon, daß seine Substanz keinen bleischwärenden Schwefel mehr enthält, ohne daß sie vorher künstlich entschwefelt worden wäre. In letzterer Beziehung darf man sich nicht damit begnügen, daß die Flüssigkeit sich beim Kochen mit Kali und Bleiglätte nicht rauchig trübt, man muß die Probe erkalten lassen und sich überzeugen, daß sich dann um die am Boden des Reagierglases liegende rote Bleiglätte kein grauer oder brauner, sondern ein rein weißer oder gelblichweißer Hof bildet, oder gar keiner. Mit bezug auf die Rotfärbung durch Rohrzucker und Schwefelsäure findet Vf. in seiner Publikation vom 10. März 1870 folgende Angabe: „Was diese letzte Reaktion anlangt, so habe ich zwar in einigen Fällen ein positives Resultat erhalten, obgleich Blutlaugensalz kein Eiweiß mehr anzeigte; aber in anderen Fällen erhielt ich ein entschieden negatives Resultat, und auch in denen, in welchen die Färbung eintrat, war sie viel weniger intensiv, als man sie mit Eiweißkörpern erhält. Ich muß deshalb annehmen, daß sie von einer Verunreinigung mit einer den Eiweißkörpern noch näher stehenden Verbindung herrührte, welche abzuscheiden ich vorläufig kein Mittel besaß.“

(Fortsetzung folgt.)

---

**Inhalt:** Balland, Mehl 698. — Barth, L., und H. Weidel, Oxydation des Morphins 695. — Brücke, E., Alkophyr 703. — Delachanal, B., Asphalt 699. — Dieulaufait, Schwerspat, Cölestin, Anhydrit 699. — Friedel, C., und Ed. Sarasin, Künstl. Darst. von Albit 699. — Gladstone, J. H., und A. Tribe, Vermeintl. Probe auf Alkohol 708. — Goldschmiedt, G., Papaverin 696. — Gorgen, A., Künstl. Darst. von Rhodolit und Tephroit 699. — Guyard, A., Nachw. von Mangan im Zink und von Wismut im Blei durch Elektrolyse 702. — Habermann, J., Arbutin 697. — Hönig, M., und A. Zatzek, Direkte Bestimm. der Kohlensäure 701; Einwirk. von Kaliumpermanganat auf Schwefelverb. 702. — Häfner, G., und R. Kütz, Physikalische Chemie des Blutes 698. — Hundeshagen, F., Synthese des Lecithins 699. — Janovsky, J. V., Nitro- und Amidoderivate des Azobenzols 698. — Jüptner, H., Freiherr v., Übermangans. Kali als Tierflüssigk. 700. — Märcker, Stickstoffhaushalt des Bodens 698. — Mayer, A., Dopplerit 699. — Nessler, J., Düngungsversuche zu Tabak 698. — Romburgh, P. van, Nitroderivate der Mono- und Dialkylaniline 699. — Skraup, H., Konstitution des Chinins und Chinidins 693. — Tatarinoff, P., Pepton des Gelatins 697. — Waage, A., Stickstoffbestimmung nach DUMAS 700. — Wilfarth, H., Salpetersäurebestimmung 700.

---

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

---

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

---

Hierzu ein Beiblatt.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

## REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

### Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

#### Über Krystallanalyse, Mischkrystalle und übersättigte Lösungen,

von

Dr. O. LEHMANN,

Dozent an der Techn. Hochschule Aachen.

In einer Abhandlung des Herrn Dr. BRÜGELMANN „Über Krystallisation“ (83. 12) finde ich eine Bemerkung bezüglich meines kleinen Aufsatzes „Über Krystallanalyse“ (WIED. Ann. 1881. 506), welche mich veranlaßt, hier in kürze einiges zu entgegnen.

Auf grund seiner Versuchsergebnisse „kann Hr. Dr. BRÜGELMANN nicht umhin, die Chemiker geradezu davor zu warnen, sich der schnelleren Erlangung von Resultaten wegen nur auf krystallographische Untersuchung zu verlassen.“ Ich kann diesem Warnrufe nur beistimmen, falls jemand, ohne die Ausarbeitung eines Systemes der Krystallanalyse abzuwarten, und ohne vorausgehende längere Übung in mikrokrystallographischer Beobachtung hoffte, eine Analyse etwa in der Weise durchführen zu können, daß er einen Tropfen der betr. Lösung zur Krystallisation brächte, und nun an der Hand eines Lehrbuches der chemischen Krystallographie, etwa desjenigen von RAMMELSBURG, aus den beobachteten Formen die etwa vorhandenen Verbindungen zu erraten suchte.

Wenn ich auf die Unzulässigkeit einer derartigen Auffassungsweise nicht näher eingegangen bin, so geschah es deshalb, weil erstlich jener kurze Aufsatz lediglich eine vorläufige Notiz sein sollte, mit dem Zwecke, überhaupt auf das Thema aufmerksam zu machen, zweitens, weil es mir für denjenigen, der sich einigermassen mit mikrokrystallographischen Beobachtungen vertraut gemacht hätte, als selbstverständlich erschien, daß auf dem bezeichneten Wege exakte analytische Resultate ohne weiteres nicht zu erlangen seien, da ja ganz abgesehen von Mischkrystallen, auf welche ich übrigens Nr. 3 S. 510 ausdrücklich aufmerksam machte, mich die außerordentlich vielfache Bildung von Molekülverbindungen mit verschiedenem Wassergehalte, von Doppelsalzen und physikalisch isomeren Modifikationen die Krystallisation gemengter Substanzen oft äußerst kompliziert erscheinen lassen.

In der Arbeit: „Krystallwachstum“ (Ztschr. f. Kryst. 1877. I. 5), auf welche ich an gedachter Stelle verweise, die aber Hrn. Dr. BRÜGELMANN entgangen zu sein scheint, teile ich die Anomalien, welche mikrokrystallinische Gebilde aufweisen,

auf grund einer sehr großen Reihe von Versuchen, die im einzelnen nicht beschrieben sind, in zwei Klassen. Diese sind:

1. Anomalien der äußeren Form
2. Anomalien der inneren Struktur.

Jede dieser beiden Hauptgruppen hat zwei Unterabteilungen.

Zu den Anomalien der äußeren Form gehören:

- a. Bildung von Wachstumsformen, Skeletten
- b. Bildung von Efflorescenzen, Dendriten.

Zu den Anomalien der inneren Struktur gehören:

- a. Bildung von Trichiten und Sphärolithen
- b. Bildung von Misch- und Schichtkrystallen.

Der Benennungen Misch- und Schichtkrystalle, die Hr. Dr. BRÜGELMANN gebraucht und die ich für recht zweckmäßig halte, habe ich mich damals nicht bedient, sondern durch Umschreibung den Vorgang bezeichnet als „Störung des Krystallwachstums durch die Krystallisationskraft einer fremden Substanz“, welche entweder das Überwachsen eines normalen Krystalles durch einen fremden, oder aber das Durcheinanderwachsen zur Folge hat, indem ein alternierendes Wachsen eintritt, insofern z. B. im Falle einer Mischung von  $\text{KCl}$  und  $\text{KNO}_3$  erst  $\text{KCl}$  wächst, dann  $\text{KNO}_3$ -Kryställchen sich an einzelnen Punkten der Oberfläche des  $\text{KCl}$ -Krystalles in regelmäßiger Stellung ansetzen, dann wieder  $\text{KCl}$  die Krystalle des  $\text{KNO}_3$  einhüllend etc. So entstehen zunächst bei raschem Sinken der Temperatur ganz opake Gebilde, je mehr sich aber die Krystallisation verlangsamt, um so feiner werden die Partikelchen, um so undeutlicher die Trübung, welche zuletzt nur noch als schwach bräunliche Färbung analog derjenigen stark verdünnter Milch im durchfallenden Lichte bemerkbar ist und sich endlich der Beobachtung völlig entzieht, so daß ich die Arbeit über „Krystallwachstum“ mit dem Satze schloß: „In letzterem Falle wird die fremde Substanz in Form kleiner Partikelchen oder in „feinster Verteilung“ zwischen die Moleküle des wachsenden Krystalles aufgenommen“. Unter dieser „feinsten Verteilung“ verstand ich eben die feinste mögliche, d. h. die in Moleküle, denjenigen Grenzzustand, bei welchem die eingelagerten Partikelchen nicht mehr Komplexe von (physikalischen) Molekülen, sondern einfache (physikalische) Moleküle sind. Seit Veröffentlichung jener Arbeit (1877) hat sich natürlich mein diesbezügliches Beobachtungsmaterial, namentlich auch das über Mischkrystalle, beträchtlich vermehrt, und wenn ich bis jetzt keine neue Abhandlung über dieses Thema zusammenstellte, geschah es deshalb, weil ich durch die erste Arbeit das Wesen der Erscheinung hinreichend festgestellt hielt, um weitere Versuche, als einfache Variationen des Themas, sich erst zu größerer Anzahl anhäufen lassen zu können. Einige interessantere Fälle dieser Art sind zusammengestellt in einem demnächst im 5. Hefte des 8. Bandes der Zeitschrift für Krystallographie erscheinenden Aufsatz „Über Krystallisation gemischter Lösungen“. Ich sandte dieselbe der Redaktion genau in der Fassung, in welcher er bereits niedergeschrieben war, ehe mir die Arbeiten des Hrn. BRÜGELMANN bekannt wurden. Mancher der darin angeführten Versuche habe ich mich schon seit langer Zeit als geeigneter Demonstrationsobjekte bedient. Wenn ich nun in dieser Weise die Einwände des Hrn. Dr. BRÜGELMANN gewissermaßen unterstütze, so möchte ich in anderer Hinsicht darauf aufmerksam machen, daß gerade die Versuchsergebnisse desselben dahin führen, die mikrokrytallographische Beobachtungsweise im Gegensatz zu der gewöhnlichen als ganz besonders vorteilhaft erscheinen zu lassen.

Nach diesen Versuchsergebnissen erfordert nämlich die Erzeugung vollkommen homogener Mischkrystalle durchaus ein höchst sorgfältiges Konstanthalten der Temperatur mittels äußerst empfindlicher Thermoregulatoren. Bei rasch sinkender Temperatur entstehen nicht homogene, sondern Schichtkrystalle, ja es kann sogar geradezu getrennte Krystallisation erfolgen.

Ein solches rasches Sinken der Temperatur ist nun aber eine der am meisten charakteristischen Eigentümlichkeiten der mikrokrytallographischen Methode. Das Präparat wird in sehr kleiner Menge sehr stark erhitzt und kühlt sich, weil in Berührung mit der kalten Metallmasse des Objektisches, außerordentlich schnell ab. Es wird also nicht nur die Bildung homogener Mischkrystalle unmöglich gemacht, sondern die erfolgende Schichtbildung kann auch, weil ja die Krystalle während der ganzen Dauer ihrer Entstehung beobachtet werden, in allen ihren Phasen von Anfang bis zu Ende aufs genaueste verfolgt werden.

Die Erfahrung zeigt nun, daß das Eintreten von Schichtbildung bei mikrokrytallographischen Versuchen ein relativ seltener Fall ist und die Krystallisation meist getrennt erfolgt. Die befürchtete prinzipielle Unbrauchbarkeit der Krystallanalyse für chemische Arbeiten scheint mir also nicht begründet. Immerhin müßte ein System der Krystallanalyse diesen Umstand wohl berücksichtigen und namentlich eine Mischung allzu vieler Substanzen durch geeignete Trennung derselben vor der Krystallisation zu vermeiden suchen. Es ist ferner zu beachten, daß das mikroskopische Verfahren sich durchaus nicht immer gerade einzig auf Ermittlung von Krystallformen zu beschränken braucht. Das von mir angewandte Verfahren, nämlich die Ersetzung des gewöhnlichen Deckglases durch ein flaches Uhrglas, gestattet, das gleiche Präparat, welches zur Krystallanalyse diente, auch zur Ausführung der gewöhnlichen Reaktionen zu verwerten, ja zuweilen diese in vollkommenerer Weise zu beobachten, als es durch Anwendung gewöhnlicher Reagensgläser möglich wäre. Wird nämlich die eine Flüssigkeit in den Kapillarraum gebracht, die andere an den Rand, so daß sie sich in Form eines Ringes um die erstere herumzieht, so können sich diese Flüssigkeiten nur ganz allmählich und erst im Verlaufe langer Zeit durch Diffusion mit einander vereinigen. Man sieht dann, falls die Reaktion keine einfache ist, die einzelnen Stadien derselben in regelrechter Reihenfolge in konzentrischen Ringen hinter einander geordnet und hat bei alledem noch den wesentlichen Vorteil, daß schon außerordentlich geringe Mengen der Substanzen zur Ausführung der Reaktion genügen.

Wenn Hr. Dr. BRÜGELMANN ferner wesentliches Gewicht darauf legt, daß Krystallisation ein physikalisches Phänomen sei, so befinde ich mich in dieser Hinsicht, wie wohl aus meiner Arbeit über „physikalische Isomerie“ (Ztschr. f. Kryst. 1877. I. 2) mit aller Klarheit hervorgehen dürfte, mit ihm in bester Übereinstimmung. Die Krystallform ist, ähnlich wie Härte, Festigkeit, spez. Gewicht, Farbe, Leitungsvermögen etc. eine physikalische Konstante, die wesentlich von der Beschaffenheit der physikalischen (Krystall-) Moleküle abhängt, nicht direkt von der der chemischen. Da nun aber die physikalischen Moleküle sich aus chemischen zusammensetzen, so besteht dennoch ein indirekter Zusammenhang, daher die von GROTH beobachteten morphotropischen Wirkungen und die Verwertbarkeit der Krystallographie für Chemie.

Bezüglich der Verwertung von Krystallisationsversuchen zur Demonstration von BERTHOLLET'S Lehre von der Verwandtschaft habe ich ebenfalls schon vor längerer Zeit, und ohne von den Arbeiten BRÜGELMANN'S Kenntnis zu haben, Versuche angestellt, dieselben aber, weil zu sehr von dem zur Bearbeitung gewählten Gebiete abweichend, nicht weiter geführt und auch nicht veröffentlicht.

Meine Resultate waren zuweilen noch verwickelter, indem sich neben den vier

theoretisch möglichen Salzen auch noch Doppelsalze ausschieden. Bei der bekannten Schwierigkeit der Herstellung gut ausgebildeter makroskopischer Krystalle und die vielfachen Störungen durch Mischkrystalle scheint mir die mikrokrytallographische Methode wenigstens zur raschen Orientierung weitaus die geeignetste, wenn sie allerdings auch an dem Nachteile leidet, daß eine Analyse der einzelnen Kryställchen nicht möglich ist.

Was das neue Fundamentalgesetz des Hrn. Dr. BRÜGELMANN anbelangt, so wäre ich auf grund meiner Versuche sehr geneigt, dasselbe zu bezweifeln, denn ob schon ich viele Hunderte von Mischungen untersuchte, zeigte sich doch eine wahrnehmbare Mischung und Schichtbildung nur sehr selten. Ich gelangte durch diese Versuche zu der Vorstellung, daß die Krystallisation eines Gemenges derart aufzufassen sei, als sei die zur Ausscheidung gelangende Substanz gelöst in dem Gemenge der übrigen, so daß dieses Gemenge der übrigen als Lösungsmittel zu betrachten ist, und Krystallisation also dann eintritt, sobald der Sättigungspunkt dieser Lösung überschritten wird. Für eine der gemengten Substanzen wird der Sättigungspunkt zuerst erreicht, und diese scheidet sich also zuerst aus. Dadurch wird die Zusammensetzung des Gemisches geändert, und schließlich gelangt eine zweite Substanz zur Ausscheidung, da nunmehr infolge der eingetretenen Änderung für diese der Sättigungspunkt überschritten wird etc. Schichtbildung, resp. Einlagerung oder Bildung von Mischkrystallen tritt ein, wenn zwei Substanzen zu gleicher Zeit in bezug auf eine derselben ihren Sättigungspunkt erreichen, wobei zu bemerken ist, daß ich voraussetze, daß es mehrere Sättigungspunkte einer Flüssigkeit giebt, nämlich erstlich einen Sättigungspunkt bezüglich eines Krystalles der gelösten Substanz, und im übrigen Sättigungspunkte in bezug auf ganz beliebige andere feste Körper. Wäre z. B. eine 100° heisse, bei 50° gesättigte Lösung von Natronsalpeter\* gegeben, und liessen wir dieselbe abkühlen unter Einhängung eines Krystalles von Natronsalpeter, so wird dieser sich, solange die Temperatur noch über 50° erhöht ist, auflösen, das Auflösen wird ein Ende nehmen, sobald 50° erreicht sind, und der Krystall wird wachsen, sobald 50° überschritten sind, und zwar um so rascher, je mehr diese Temperaturdifferenz, also die Übersättigung, gesteigert wird. Hätte man nun an Stelle des Krystalles von Natronsalpeter einen solchen von Kalkspat eingehängt, so hätte die Ablagerung vielleicht schon bei einer höheren Temperatur, etwa 60° dem Sättigungspunkte der Lösung in bezug auf Kalkspat begonnen, würde aber alsbald wieder in Stillstand geraten sein, sobald sich eine Schicht vom Moleküle  $\text{NaNO}_3$  aufgelagert hat, da ja nunmehr der Krystall sich genau so verhalten muß, wie ein solcher von  $\text{NaNO}_3$ , insofern nicht die innere Beschaffenheit, sondern lediglich die Molekularattraktion längs der Oberfläche das Wachstum des Krystalles bedingen. Hierher sind wohl die Erscheinungen zu rechnen, daß manche Körper (z. B. Kohle) sich in Lösungen mit einer dünnen Schicht gelöster Substanz überziehen. Wäre nun aber der Sättigungspunkt der Lösung in bezug auf Kalkspat nicht 60, sondern etwa 40°, dann könnten wir die Lösung 10° unter ihren gewöhnlichen Sättigungspunkt abkühlen, ohne daß Krystallisation eintritt; wir hätten die Erscheinung der Übersättigung und Überschmelzung (cf. meine Arbeit über phys. Isomerie I. c.), wie sie z. B. bei unterschwefligsaurem Natron allgemein bekannt ist. Würde nicht ein Kalkspatkrystall, sondern ein Stück sehr reinen Glases angehängt, so wäre es möglich, die Übersättigung sehr weit zu treiben, wäre aber das Glas verunreinigt mit einer Substanz (z. B. Kohle),

---

\* Nicht in ein Glasgefäß eingeschlossen, sondern unendlich groß oder frei im Vakuum schwebend gedacht.

für welche die Sättigungstemperatur über  $50^{\circ}$  oder nur wenig darunter sich befindet, dann müßte Krystallisation eintreten, ganz ähnlich wie beim Einwerfen eines Krystalles der eigenen Art. Daher also kommt es, nach meiner Ansicht, daß wir bei Krystallisationsbeobachtungen die Krystalle sich sehr häufig an Staubteilchen in der Flüssigkeit ansetzen sehen oder an unreine Stellen der Gefäßwand oder an geritzte Stellen derselben, welche von der sie im allgemeinen überziehenden, anders gearteten Oberflächenschicht befreit ist. Befände sich nun ein Krystall von Salmiak in einer Lösung, welche aus Salmiak, Eisenchlorid-Chlorammonium und Wasser besteht, und würden die Krystallisationskräfte von Salmiak und Eisenchlorid-Chlorammonium derartig sein, daß sie, Salmiak in einer Lösung von Eisenchlorid-Chlorammonium und letzteres in einer Lösung von Salmiak gelöst betrachtet, zu gleicher Zeit ihren Sättigungspunkt in bezug auf den Salmiakkrystall erreichen würden, dann würde dieser nicht als Salmiakkrystall, sondern als Mischkrystall weiter wachsen. In Wirklichkeit machen Dissociationserscheinungen der Molekülverbindung den Fall noch komplizierter.

Dies ist meine Anschauung über die Bildung der Mischkrystalle, die ich daher mehr als Ausnahmefälle, denn als regelmäßige Erscheinung im Sinne des Fundamentalgesetzes von BRÜGELMANN betrachtet wissen möchte. Ich bemerke hierzu indes ausdrücklich, daß ich keine Versuche im großen, bei konstanter Temperatur nach Art derjenigen des Hrn. Dr. BRÜGELMANN angestellt habe, sondern lediglich mikrokrystallographische Beobachtungen, bei welchen die Umstände, namentlich die Temperaturänderungen, ganz wesentlich andere sind.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**Louis Aubry**, Über die *Beziehungen der Chemie zur Industrie, im speziellen zur Bierbrauerei*. Vortrag, gehalten bei der Eröffnung der VI. Generalversammlung des Vereins analytischer Chemiker. (Rep. anal. Chem. 3. 273—77.)

**Albert von Obermayer**, *Versuche über die Diffusion von Gasen*. Nachdem der Vf. in zwei längeren Versuchsreihen (80. 465; 82. 225) den Nachweis geliefert, daß der Diffusionskoeffizient der Gase keine konstante, sondern eine veränderliche Größe sei, und daß die Unterschiede der Mittelwerte der Diffusionskoeffizienten nach verschiedenen Versuchszeiten und für verschiedene Gaskombinationen verschieden sind, veröffentlicht er nun eine dritte ausführliche Versuchsreihe, welche nach denselben Methoden, mit verschiedenen Apparaten ausgeführt, zu den nachstehenden Ergebnissen geführt hat:

Die Veränderlichkeit des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur ist dieselbe für kürzere und für längere Diffusionszeiten. Die Diffusion geht dort, wo die kleinen Dichtigkeitsgefälle herrschen, schneller, und dort, wo die großen Dichtigkeitsgefälle vorkommen, langsamer vor sich, als dies nach der Theorie zu erwarten wäre. Wenn die Werte des Diffusionskoeffizienten, die für eine Gaskombination aus großen und kleinen Versuchszeiten abgeleitet werden, auch nicht merklich differieren, so darf daraus doch nicht geschlossen werden, daß in verschiedenen Stellen des Apparates der Diffusionskoeffizient den gleichen Wert besitze.

Die Gase mit drei- und mehratomigen Molekülen geben, in Wasserstoff diffundiert, größere Abweichungen, als die Gase mit zweiatomigen Molekülen. So sind die in Rede stehenden Abweichungen größer für:  $\text{H}-\text{CO}_2$ ,  $\text{H}-\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}-\text{CH}_4$ ,  $\text{H}-\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}-\text{C}_2\text{H}_6$ , als für:  $\text{H}-\text{O}$ ,  $\text{H}-\text{COH}$ —Luft. Die Gaskombination  $\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4$  liefert gleichfalls nicht unerhebliche Abweichungen, trotzdem die Molekulargewichte der Gase nahezu gleich sind. Die Moleküle der Kohlensäure und des Stickoxyduls scheinen sich nahezu gleich zu verhalten, da sie, in Wasserstoff diffundierend, nicht nur dieselben Abweichungen vom Diffusionsgesetze, sondern auch dieselben absoluten Werte geben. Unter allen Gaskombinationen kommt der Wasserstoff-Sauerstoffkombination der größte Diffusionskoeffizient

zu. Wenn Wasserstoff in Luft diffundiert, so hat dies eine geringe Entmischung der Luft zur Folge.

Wie aus den von LOSCHMIDT und dem Vf. gefundenen Werten der Diffusionskoeffizienten zu erkennen ist, gilt die Regel, daß die Diffusionskoeffizienten zweier Gase verkehrt proportional dem Produkte ihrer Dichten sei, in höchst unvollständiger Weise.

Vielmehr leitet Vf. aus einer von STEFAN angegebenen Formel ab, daß der Diffusionskoeffizient nahezu umgekehrt proportional ist der Querschnittssumme aller in einer Volumeneinheit enthaltenen Moleküle. Die aus diesem Verhältnisse berechneten Querschnittssummen für die verschiedenen Gase zeigen eine ziemlich gute Übereinstimmung mit den von O. E. MEYER aus Reibungsversuchen berechneten; die vorhandenen Abweichungen machen Diffusionsversuche zwischen mehr und anderen Gaskombinationen erforderlich, die der Vf. noch auszuführen gedenkt. Doch glaubt er, schon jetzt die Bemerkung machen zu dürfen, daß es sich bei allen diesen Abweichungen, wenigstens zum Teil, um die Wirkung einer nicht ganz verschwindenden inneren Arbeit der Gase handelt, eine Wirkung, die insbesondere bei den mehr als zweiatomigen Gasen hervortreten scheint.

Nach den vorliegenden Versuchen über die Diffusion ist Vf. der Ansicht, daß der Unterschied, welchen die als permanent und koerzibel bezeichneten Gase, bezüglich der Abhängigkeit ihrer Reibungs- und Diffusionskoeffizienten von der Temperatur zeigen, wahrscheinlich auch durch die Mehratomigkeit ihrer Moleküle bedingt ist. (Wien. Sitz.-Ber. 2. Abt. 87. 188.)

#### 4. Organische Chemie.

**Jos. Boehm, Über Verhalten von vegetabilischen Geweben und von Stärke und Kohle zu Gasen.** Durch seine Untersuchungen über das Saftsteigen in transpirierenden Pflanzen ist der Vf. dazu geführt worden, die Absorption von Gasen durch vegetabilische Gewebe zu studieren. Die Extraktion der Gase erfolgte in der TORRICELLI'schen Leere. Zu den Versuchen dienten Kork, verschiedene Holzarten, Stärkekörner, Zellgewebe von Kartoffeln und Rüben, ferner Holzkohle und Steinkohle. Folgende Thatsachen wurden festgestellt:

1. Die ersten Portionen der aus Kork und frischem oder trockenem Nadelholze in den TORRICELLI'schen Raum entweichenden Luft enthalten um 6 bis 12 p. c. mehr Sauerstoff, als die ursprünglich in dem Gewebe enthaltene Luft, obwohl letztere ebenso zusammengesetzt ist, wie die freie Atmosphäre. Es ist dies dadurch bedingt, daß die Zellwände für Sauerstoff leichter permeabel sind, als für Stickstoff.

2. Die aus gefrorenen Geweben gesaugte Luft ist sauerstoffarm und frei von Kohlensäure.

3. Aus jüngerem Kernholze von Robinia entweicht in den TORRICELLI'schen Raum nur sehr wenig Luft. Lag das Holz in größeren Stücken während längerer Zeit in mäßig feuchtem Raume, so enthält das aus demselben gesaugte Gas nur wenig Sauerstoff und etwas Kohlensäure.

4. Werden trockne Pflanzenteile in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit aufbewahrt, so wird ein Teil des Sauerstoffes der eingeschlossenen Luft unter Bildung einer relativ geringen Menge von Kohlensäure verbraucht.

5. Trockne Feilspäne des Holzes und Stärkekörner absorbieren ihr fünf- bis sechsfaches Volum Kohlensäure, Feilspäne des Korkes jedoch verhältnismäßig nur wenig. Aus Stärke entweicht das absorbierte Gas im leeren Raume selbst bei 98° nicht vollständig, wohl aber beim Kochen derselben in Wasser.

6. Im limitierten Raume wird in dem Lumen allseitig geschlossener Zellen sowohl Kohlensäure als Sauerstoff und Wasserstoff verdichtet. Es ist dies dadurch bedingt, daß die genannten Gase durch die Zellwände leichter diffundieren als Stickstoff, und daß sich die Druckdifferenzen infolge von Pression nur sehr langsam und vollständig vielleicht niemals ausgleichen.

7. Vom Zellsafte einer durch Brühen getöteten Kartoffel und Mohrrübe wird mehr als sein eigenes Volum Kohlensäure absorbiert und kann im leeren Raume selbst bei 100° nicht mehr vollständig abgeschieden werden. Feuchte Stärkekörner und Zellwände absorbieren (abgesehen von dem in ihnen enthaltenen Wasser) keine Kohlensäure.

8. In gewöhnlicher Holzkohle ist die Luft nur wenig verdichtet. Die ersten Portionen, welche aus derselben in den TORRICELLI'schen Raum entweichen, sind reicher an Sauerstoff, als die späteren, im ganzen ist die ausgesaugte Luft aber ebenso zusammengesetzt, wie die freie Atmosphäre. Frisch geblühte Holzkohle absorbiert ihr mehrfaches Volum Luft und relativ mehr Sauerstoff als Stickstoff. Letzterer kann vollständig, ersterer selbst beim Kochen in Wasser nur mehr teilweise abgeschieden werden.

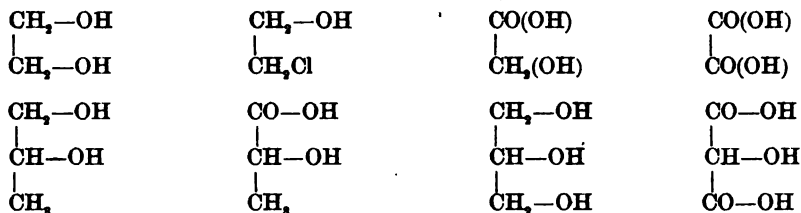
9. Frisch gepulverte Steinkohle absorbiert weder Stickstoff noch Wasserstoff, mäÙig viel Kohlensäure, aber, und zwar mit abnehmender Intensität, sehr viel Sauerstoff, welcher



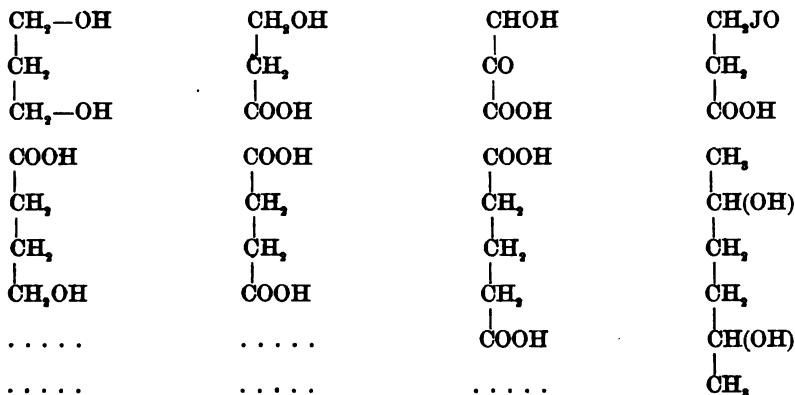
wahrscheinlich zur Oxydation von Kohlenwasserstoffen verwendet wird. (Botan. Ztg. 1883. Nr. 32—34; Separatabdruck.)

**Louis Henry**, Über *Hexylenoxyd*. Unter den mehratomigen einfachen oder gemischten Verbindungen, welche mehrere Radikale X, X', X'' . . . , an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden enthalten, sind bezüglich der Struktur hauptsächlich zwei Arten zu unterscheiden:

1. Verbindungen, bei denen diese Radikale an benachbarte Kohlenstoffatome, d. h. an solche, die unmittelbar mit einander in Verbindung stehen, fixiert sind, z. B.:

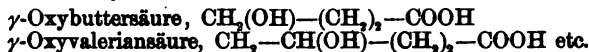


2. Solche, bei denen die Radikale in Kohlenstoffkernen stehen, die durch ein oder mehrere intakte Kohlenstoffkerne getrennt sind, z. B.:



Der Vf. bezeichnet diese Verschiedenheit durch die Ausdrücke: *kontinuierliche* und *diskontinuierliche* Verbindungen. Eine solche Unterscheidung ist nicht etwa nur spekulativ, sondern sie hängt in der That mit Verschiedenheiten der Eigenschaften der betreffenden Körper zusammen. Man weiß, wie sehr sich bezüglich seines Alkoholcharakters der Trimethylenglykol, eine diskontinuierliche Verbindung,  $\text{CH}_3\text{OH—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$ , von seinem Isomeren, dem gewöhnlichen Propylenglykol, einer kontinuierlichen Verbindung,  $\text{CH}_3\text{OH—CHOH—CH}_2$ , unterscheidet.

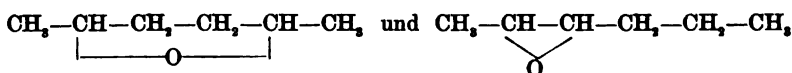
Ebenso bekannt ist der Unterschied bezüglich der inneren Ätherifikation zwischen der kontinuierlichen Milchsäure  $\text{COOH—CHOH—CH}_3$  einerseits und den diskontinuierlichen Verbindungen:



andererseits. Im allgemeinen verhalten sich die mehratomigen diskontinuierlichen Verbindungen wie mehrere verschiedene, voneinander unabhängige, untereinander frei verbundene Monocarbonverbindungen; bei den kontinuierlichen dagegen üben die einzelnen Radikale einen gegenseitigen Einfluss aufeinander aus, welcher den Charakter der Verbindung mehr oder weniger modifiziert. Ein solcher Einfluss und eine solche Solidarität ist bei den diskontinuierlichen Verbindungen sehr abgeschwächt und verschwindet selbst ganz, und zwar um so mehr, je größer die Entfernung der Kohlenstoffatome ist, mit denen die Radikale verbunden sind.

Der Vf. beabsichtigt, in dieser Abhandlung den Unterschied zu erörtern, welcher in dieser Hinsicht zwischen zwei Ordnungen einer Körpergruppe, bei denen bis jetzt noch nicht darauf hingewiesen worden ist, besteht, nämlich bei den Oxyden der Äthylenreihe  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ , insbesondere bei den isomeren Oxyden  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ , nämlich bei dem Oxyde des

*Diallylhexylens* und dem Oxyde des *Mannitihexylens*. Er gelangt durch seine Erörterungen zu dem Resultate, daß das verschiedene Verhalten beider Körper durch die Formel:



Ausdruck finden könne. (Ann. Chim. Phys. [5.] 29. 543–55.)

**C. Méhu,** *Einwirkung von Glycerin auf gewisse ätherische Lösungen.* Bekanntlich geht aus wässrigen Lösungen von Eisenbromid und Eisenchlorid durch Schütteln mit Äther das betreffende Salz in letzteren über, was durch die Färbung der ätherischen Schicht zu erkennen ist. Wird den wässrigen Lösungen aber Glycerin zugesetzt, so lassen sich die Salze nicht ausschütteln: im Gegenteile werden beide Salze aus ihren ätherischen Lösungen durch Schütteln mit Glycerin entzogen und gehen in letzteres über. Ebenso verhalten sich Goldchlorid, Urannitrat und Methylviolett. In anderen Fällen entzieht das Glycerin der ätherischen Lösung nur einen Teil des färbenden Prinzips. Eine ziemlich konzentrierte Lösung von Quecksilberchlorid in Äther wurde mit dem gleichen Volum Glycerin geschüttelt. Der größere Teil des Salzes ging in das Glycerin über, und beim Abdampfen der ätherischen Schicht blieb nur eine geringe Menge des Chlorids zurück. Auch durch wiederholtes Ausschütteln mit neuen Mengen von Glycerin gelang es nicht, dem Äther das Quecksilberchlorid vollständig zu entziehen. Dieses Verhalten des Glycerins ist zu beachten, wenn es bei der Analyse darauf ankommt, aus wässrigen Lösungen durch Schütteln mit Äther gewisse Substanzen zu extrahieren für den Fall, daß jene Lösungen Glycerin enthalten, welches dann ein Hindernis für die Extraktion bilden würde. (Journ. Pharm. Chim. [5.] 8. 338–39.)

**C. Scheibler,** *Beitrag zur Bildung des Saccharins aus den Glykosen.* Bei Arbeiten, die nicht allein den Zweck hatten, größere Mengen von Saccharin für weitere Untersuchungen über diesen interessanten Körper zu gewinnen, sondern auch auf die Erforschung der chemischen Vorgänge bei der Einwirkung der alkalischen Erden auf die Glykosen (Dextrose, Lävulose und das Gemisch derselben, den Invertzucker) gerichtet sind, hat Vf. stets beobachten können, daß die mit Kalk versetzten Lösungen der genannten Zuckerarten lebhaft Sauerstoff aus der Luft verschlucken. Ob diese Einwirkung des Sauerstoffs eine notwendige Bedingung bei der Saccharinbildung ist, oder die Oxydationsvorgänge der Entstehung größerer Saccharinmengen hinderlich sind, hofft er durch sorgfältige Versuche, die bereits in Angriff genommen sind, bald entscheiden zu können.

Bei der Auflösung der Glykosen in wässrigem Ammoniak findet, wie bekannt, schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung statt, welche sich durch Gelb- bis Braunfärbung kenntlich macht, und wobei die Alkalität der Mischung allmählich abnimmt. Ob man bei dieser Ammoniak-Einwirkung eine größere Ausbeute an Saccharin aus den Glykosen erzielt, als bei der Einwirkung der alkalischen Erden, hofft er ebenfalls bald festzustellen, und ist es Zweck dieser vorläufigen Notizen, sich Arbeiten in den hier bezeichneten Richtungen vorzubehalten. (SCHEIBLER's Neue Ztschr. f. Rüß.-Zuck.-Ind. 11. 130.)

**H. Maas,** *Über Fäulnisalkaloide.* Zur Darstellung werden die gefaulten Massen mit Alkohol übergossen, bis zur deutlich sauren Reaktion mit Weinsäure angesäuert und mehrere Tage unter Umrühren stehen gelassen; dann wird der Alkohol abfiltriert und die Extraktion in derselben Art mehrmals wiederholt. Die gesammelten Auszüge werden nach nochmaliger Filtration auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Verjagung des Alkohols eingedampft, die Schmierer durch mehrmaliges Filtrieren entfernt und die gereinigte wässrig-weinsäure Lösung der Fäulnisalkaloide eingedickt bis zur Sirupkonsistenz. Nach weiterer Behandlung mit Alkohol lassen sich die weinsäuren Salze der Fäulnisalkaloide rein gewinnen und gaben sämtliche allgemeinen Alkaloidreaktionen. Zu Tierexperimenten werden ihre wässrig-weinsäuren Lösungen bis zur Konsistenz einer starken Fleischbrühe eingeeengt; sie haben alsdann eine gelblich-rötliche Färbung und den Geruch des Fleischextraktes. Bei Fröschen bewirken sie eine schnell tödliche Lähmung, bei Warmblütern entfalten sie dem Strychnin ähnliche Giftwirkungen.

Wurde die wässrig-weinsäure Lösung Zwecks Isolierung der darin enthaltenen Alkaloide zunächst ohne Veränderung der Reaktion mit Äther ausgeschüttelt, so ging ein Fäulnisalkaloid in den letzteren über, mit welchem jedoch physiologische Versuche nicht angestellt wurden. Nach dem Versetzen mit Natronlauge gingen aus der Lösung dagegen zwei verschiedene Alkaloide in den Äther über. Das eine krystallisierte in schönen farblosen und durchsichtigen Krystallen aus, war nur in minimaler Menge zu gewinnen und verbreitete, in kleinen Krystallpartikelchen auf Platinblech verdunstet, einen höchst intensiven Fäulnisgestank. Das andere aus der alkalischen Lösung in den Äther übergegangene

Alkaloid blieb bei des letzteren Abdestillieren als öliger Tropfen zurück und lieferte mit Salzsäure ein krystallinisches, in Wasser ungemein leicht lösliches Salz. Auf den Organismus der Frösche (auch an einem Kaninchen fand ein Versuch mit entsprechendem Erfolge statt) hatte es eine dem Morphinum ähnliche Einwirkung.

Eine reichlichere Ausbeute, als die Äther-Extraktion, lieferte die mittels Amylalkohol, nach dessen Verjagen sich das zurückbleibende Alkaloid (allerdings nicht ganz rein) mittels Salzsäure in ein salzsaures Salz überführen liefs. Dieses zeigte sich sehr hygroskopisch und von außerordentlicher Giftigkeit für Warm- und Kaltblüter. Es lähmte auffällig schnell bei Fröschen die Respirationsmuskeln, während die stark verlangsamte Herzaktion Stunden lang erhalten blieb. Bei Kaninchen bedurfte es zur Hervorbringung der betreffenden Effekte gröfserer Dosen. — Der Verlauf bei Warmblütern liefs ausserdem auf eine schnelle Ausscheidbarkeit dieses „Amylalkohol-Alkaloids“ schliessen.

Aufser den drei beschriebenen Alkaloiden gewann Vf. noch ein viertes mittels Chloroformausschüttelung. Es rief bei Fröschen einen der Strychninvergiftung täuschend ähnlichen Symptomenkomplex hervor, wozu es indes nicht ganz kleiner Dosen bedurfte. Was die Ertragsfähigkeit faulenden Muskelfleisches an den verschieden gewonnenen Alkaloidsubstanzen anlangt, so wurde die Ausbeute für das leicht verdunstende (ersterwähnte) Alkaloid nicht bestimmt. Am bedeutendsten war sie bei der Amylalkoholbehandlung: 6,0602 g aus 2030 g faulender Muskeln, gegenüber (aus dem gleichen Quantum gewonnenen) 0,774 g Chloroformalkaloid und 0,2239 g Ätheralkaloid. — Mit Recht betont Vf. in einer Schlußbemerkung die Wahrscheinlichkeit von Modifikationen in der Bildung der Alkaloide, wie solche sicher durch Zeit, Art und Mikroorganismen-Ernährung der Fäulnishergänge erzeugt werden müssen. (Fortschr. d. Med. 1. No. 15; Mediz. C.-Bl. 21. 715—716.)

**P. C. Plugge**, Über die Wahrscheinlichkeit einer Veränderung des Strychnins in dem tierischen Organismus und über ein Oxydationsprodukt, erhalten aus Strychnin bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat. (Arch. Pharm. [3.] 11. 641—56.)

**A. Beyer**, Über Carvol. Der Vf. hat aus Kümmelöl, Krauseminzöl und Dillöl die Schwefelwasserstoffverbindung des Carvols,  $(C_{10}H_{14}O)_2SH_2$ , dargestellt, indem die Öle mit  $\frac{1}{4}$  Vol. Weingeist verdünnt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und mit einer nicht allzu kleinen Menge wässerigen Ammoniaks versetzt wurden. Man braucht etwa 15 bis 20 g Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spez. Gewicht auf 400 g Öl, um die ganze Menge der Verbindung zum Auskrystallisieren zu bringen. Die Ausbeute betrug von Dillöl 40 p. c., von der bei 223° siedenden Fraktion des Kümmelöles 88 p. c., von deutschem Krauseminzöl (200—205° Siedepunkt) 30 und (215—230° Siedepunkt) 50 p. c. Es verdient erwähnt zu werden, dafs deutsches Krauseminzöl mehr Carvol enthält, als das amerikanische Spearmintöl. Wie FLÜCKIGER fand, gab von SCHIMMEL und Co. dargestelltes rohes deutsches Krauseminzöl, welches bei 50 mm Rohrlänge einen Ablenkungswinkel von  $-21,4^\circ$  zeigte, eine Ausbeute von 56 p. c., während das amerikanische Spearmintöl, welches bei 50 mm eine Ablenkung von  $-18,2^\circ$  zeigte, nur 35,5 p. c. lieferte.

Die spez. Drehung  $[\alpha]_D$  betrug für das Schwefelwasserstoffcarvol des Kümmelöles  $+5,53$ , des Dillöles  $+5,44$  und des Krauseminzöles  $-5,55^\circ$ ; der Schmelzpunkt war für alle  $187^\circ$ .

Aus den Schwefelwasserstoffverbindungen wurden die Carvole hergestellt, indem man drei Teile Krystalle in einer kalten Lösung von einem Teile Kalihydrat und 20 Tln. Alkohol löste, drei bis vier Stunden kalt stehen liefs und das Carvol durch Zusatz der zehnfachen Menge des Alkohols an kaltem Wasser ausschied. Die Ausbeute betrug so nur 60—70 p. c. Durch Eindampfen der Mutterlauge liefs sich kein Carvol weiter gewinnen. Diese Drehung  $[\alpha]_D$  beträgt für Kümmelcarvol  $+62,07$ , Dillcarvol  $+62,32$  und für Krauseminzcarvol  $-62,46^\circ$ ; alle haben 0,959 spez. Gewicht und siedeten bei  $224^\circ$ . (Arch. Pharm. [3.] 21. 283—88.)

## 5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

**Dehérain und Maquenne**, Über die Gärung des Rohrzuckers durch Ackererde. Bei ihren Untersuchungen über die Reduktion der Nitate in der Ackererde (82. 804) haben die Vff. gefunden, dafs dieselbe durch ein anaerobes Ferment hervorgerufen wird, und dafs sie von einer Stickstoff- und Stickoxydulentwicklung begleitet ist. Mischt man Ackererde mit Kreide oder einem Kohlehydrat, z. B. Rohrzucker, und bringt das Gemenge vollständig unter Wasser bei einer Temperatur von  $35^\circ$ , so entwickeln sich reichliche Mengen eines Gases, welches aus Wasserstoff und Kohlensäure besteht, und in der Flüssigkeit befinden sich dann beträchtliche Mengen Buttersäure. Um die Gärungsprodukte genauer kennen zu lernen, mischten die Vff. in einem grossen Gefäfse 1 kg Zucker, 1 kg Kreide und 1 kg Gartenerde mit 30 l Wasser und erhielten das ganze durch einen Thermo-

regulator auf 30—40°. Die Gärung war anfangs so lebhaft, daß sie ein Übersteigen der Flüssigkeit bewirkte, beruhigte sich aber bald und war nach Verlauf eines Monats beendet. Aller Zucker war verschwunden; das im Anfange entwickelte Gas war reiner Wasserstoff, dem sich allmählich steigende Mengen von Kohlensäure beimengten. 20 l der dekantierten Flüssigkeit wurden der Destillation unterworfen und das Produkt zu wiederholten Malen rektifiziert. Durch Zusatz von Kaliumcarbonat zu dem Destillate wurde eine Schicht von Alkoholen abgeschieden, welche man nach dem Trocknen von neuem rektifizierte. Zwischen 78 und 80° wurden auf diese Weise etwa 10 ccm Alkohol erhalten, welcher, mit Acetylchlorid gemengt, den charakteristischen Geruch des Äthyllessigäthers gab. Die Destillation wurde hierauf fortgesetzt, während der Siedepunkt rasch auf 106° stieg; von hier an bis zu 140° gingen 4—5 ccm eines Gemenges über, welches mit Acetylchlorid vorwiegend den Geruch nach Amylacetat annahm. Die Flüssigkeit enthielt demnach nicht nur Äthylalkohol, sondern in kleinen Mengen auch noch Alkohole, unter denen sich vielleicht auch noch Hexylalkohol befindet, weil die Reaktion erst bei 140° beendet war. Um die durch den Kalk gebundenen flüchtigen Säuren aufzufinden, wurde der Rückstand von der Destillation zur Trockne gedampft und dann mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Alkohol destilliert. Nach dem Schütteln mit Chlorcalcium konnte man eine ätherische Schicht absondern, welche den Geruch nach Fruchtäthern besaß. Beim Rektifizieren erhielt man zwischen 70 und 79° 100 ccm Essigäther, dann stieg das Thermometer rasch auf 95°, und von hier bis 102° sammelte man 25 ccm Propionäther; zwischen 102—115° erhielt man nur wenige Tropfen Flüssigkeit, von 115—122° aber ging der ganze Rest über, welcher aus ungefähr 100 ccm Butteräther bestand. Der Essigäther und der Butteräther wurden durch den Geruch und den Siedepunkt erkannt. Was die bei 100° (dem Siedepunkte des Propionäthers) übergehende Flüssigkeit anbelangt, so wurde sie verseift, das Verseifungsprodukt mit Schwefelsäure versetzt und destilliert, wobei man eine zwischen 135 und 139° destillierende Säure erhielt, welche zugleich nach Essigsäure und Buttersäure roch und in der That Propionsäure zu sein schien. Hieraus ergibt sich, daß bei der Gärung nur die drei ersten Glieder der eigentlichen Fettsäuren und keine höheren entstanden sind.

Um die Gesamtmenge der bei der Gärung auftretenden Säuren zu bestimmen, wurde ein Anteil der rohen Flüssigkeit mit Phosphorsäure und Wasser destilliert, welches man solange erneuerte, als die Dämpfe noch sauer reagierten.

Eine acidimetrische Probe ergab, daß 30 l der ursprünglichen Flüssigkeit 247 g Säure, berechnet auf Schwefelsäureanhydrid, enthalten haben würden, was ungefähr 450 g eines Gemenges von gleichen Teilen Essigsäure und Buttersäure entspricht.

Die Fermente der Ackererde wirken also bei 35° und bei Gegenwart von Kalk, sowie bei Abschlus der Luft auf den Rohrzucker ein, wobei hauptsächlich folgende Produkte entstehen: 1. Geringe Mengen Äthylalkohol und noch geringere Mengen höherer Alkohole. 2. Essigsäure, Buttersäure und Propionsäure in solcher Menge, daß die beiden ersten fast die Hälfte des angewendeten Rohrzuckers betragen. Das in der Ackerde enthaltene Ferment gehört also zur Kategorie der Buttersäurefermente. (C. r. 97. 803—4. [8.\*] Oktober.)

**A. Wagner**, *Die chemischen Veränderungen des Holzes infolge des sogen. Hauschwammes, resp. der Weiß- und Rotfäule.* (Pol. Journ. 249. 342—46.)

**R. Kayser**, *Untersuchung einiger Früchte und Fruchtsäfte.* Weiße und rote Johannisbeeren, Kirschen, Walderbeeren, Aprikosensaft, Heidelbeersaft, frische Heidelbeeren, Pflaumenrücken, Trockensubstanz, Asche und Aschenbestandteile. (Rep. anal. Chem. 3. 289—291.)

**O. Hammarsten**, *Über den Faserstoff und seine Entstehung aus dem Fibrinogen.*

1. *Über verschiedene Fibrine.* Der Vf. bespricht in diesem Abschnitt die drei von DENIS unterschiedenen Arten des Fibrins, welche von den Autoren nicht beachtet oder direkt bestritten sind: 1. Fibrine concrète modifié; 2. Fibrine concrète globuline; 3. Fibrine concrète pure.

1. *Fibrine concrète modifié* ist der gewöhnliche durch Ausschlagen von arteriellem Blute erhaltene Faserstoff, der in völliger Reinheit indessen nur aus filtriertem Blutplasma erhalten werden kann. Zur Darstellung sehr geeignet ist nach dem Vf. mit Kochsalzlösung verdünntes und filtriertes Pferdeblut; aus dem ganz klaren Plasma scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser und Schlagen sehr bald Fibrin aus. Stellt man es aus Blut dar, so ist es stets von körperlichen Elementen des Blutes verunreinigt. Diese Verunreinigung ist nach dem Vf. der Grund, warum dasselbe bei der Auflösung in künstlichem Magensaft stets einen Rückstand läßt („Dyspepton“), während sich das aus dem Plasma dargestellte Fibrin vollständig löst. Dieses Fibrin löst sich in Kochsalzlösung von

5—10 p. c., in Salzsäure von 0,1 p. c., in Natronlauge von 0,05 bis 0,1 p. c.  $\text{Na}_2\text{O}$  in einigen Tagen nicht merklich auf.

2. *Fibrine concrète globuline.* Dasselbe zeichnet sich nach DENIS dadurch aus, daß es in 10 prozentiger Kochsalzlösung schleimig aufquillt resp. sich allmählich löst. Vf. bestätigt die Angabe von DENIS, daß man dasselbe mit den angegebenen Eigenschaften erhält durch Auskneten des Blutkuchens von spontan geronnenem Aderlaßblut des Menschen. Er führt diese Eigenschaften auf die mehr oder weniger beträchtliche Beimengung von weißen Blutkörperchen zurück — die roten Blutkörperchen der Säugetiere quellen nach dem Vf. nicht in Kochsalzlösung, wie die der Vögel — und konnte ein Fibrin mit gleichen Eigenschaften aus einer mit Eiterkörperchen vermischten Fibrinogenlösung erhalten.

3. *Fibrine concrète pure.* Unter Beobachtung besonderer Cautelen erhielt DENIS aus venösem, menschlichem Blute einen Faserstoff, welcher, mit Kochsalz und Wasser zerrieben, sich bei 40° in einigen Stunden auflöste. Die Lösung enthielt einen Eiweißkörper, der beim Eintragen von Magnesiumsulfat, sowie beim Verdünnen mit Wasser wie Globulin gefällt wurde. Ein Fibrin von gleichen Eigenschaften erhielt Vf. bei Zusatz von Natronlauge zu dem Gemisch von Fibrinogenlösung und Fermentlösung, so daß der Gehalt der Mischung an freiem Alkali 0,015, resp. 0,030 p. c. betrug. Auch starker Paraglobulinzusatz hatte diese Wirkung.

II. *Die Beziehungen des Faserstoffes zu dem Fibrinogen.* Zur Herstellung vollkommen paraglobulinfreier Fibrin-Fermentlösung sättigte Vf. Blutserum mit Magnesiumsulfat bei 30°; das Filtrat wurde mit Natriumsulfat gesättigt, welches einen Teil des Serumalbumino ausfällt; das Filtrat wurde mit dem neunfachen Volum Wasser verdünnt, mit sehr verdünnter Natronlauge versetzt, bis ein flockiger Niederschlag entstand; dieser Niederschlag wurde rasch ausgewaschen, in Wasser verteilt und durch Zusatz von Essigsäure gelöst. Die salzhaltige Fermentlösung wurde durch Dialyse von dem Magnesiumacetat befreit. Mit Hilfe dieser stark wirksamen und paraglobulinfreien Fermentlösung hat Vf. die Frage verfolgt: Wieviel Fibrin man aus reinen Fibrinogenlösungen von bekanntem Gehalt erhält. — In einer großen Reihe von Versuchen wurden 61,53—94,1 p. c. des Fibrinogens in Form von Fibrin erhalten. Der Rest blieb nicht als Fibrinogen in Lösung, sondern ging in eine Globulinsubstanz über. Auch in dem natürlichen Serum konnte Vf. diese Globulinsubstanz nachweisen, welche sich von dem Paraglobulin durch leichtere Fällbarkeit mittels Kochsalz unterscheidet. Aus völlig erschöpfend gewonnenen Fibrinogenlösungen wurde eine größere Menge dieser Globulinsubstanz erhalten und durch ein ziemlich umständliches Verfahren gereinigt. Die Elementarzusammensetzung dieses Globulins gegenüber der des Fibrins und Fibrinogens war im Mittel folgende:

|       | Fibrinogen | Fibrin | Entstandenes Globulin |
|-------|------------|--------|-----------------------|
| C . . | 52,93      | 52,68  | 52,70                 |
| H . . | 6,90       | 6,83   | 6,98                  |
| N . . | 16,66      | 16,91  | 16,07                 |

Das Globulin ist also ärmer an Stickstoff, als das Fibrin. — Ganz ähnlich sind die Unterschiede zwischen den beiden Produkten, welche man durch Erwärmen einer Fibrinogenlösung auf 53—56° erhält. Es scheidet sich dabei der größere Teil als Gerinnsel aus, während der kleinere als ein bei 64° gerinnendes Globulin in Lösung bleibt. Das unlösliche Gerinnungsprodukt enthält 16,93 p. c. N, das lösliche nur 16,25 p. c. Vf. sieht es danach als erwiesen an, daß sowohl durch die Temperaturerhöhung, als auch durch das Fibrinferment aus dem Fibrinogen zwei neue Eiweißkörper, ein unlöslicher und ein löslicher entstehen; hält sich jedoch von der naheliegenden Annahme fern, daß das Fibrinogen in einen stickstoffreicheren und einen stickstoffärmeren Anteil gespalten wird. Der Hauptgrund, der gegen eine einfache Spaltung spricht, ist nach dem Vf., daß zwischen dem gebildeten Fibrin und dem Globulin kein konstantes Verhältnis existiert. Aus derselben Fibrinogenlösung werden, bei wechselndem Zusatz von Alkali und Kochsalz, verschiedene Mengen Fibrin erhalten; letzteres — das Kochsalz — übt diesen Einfluss namentlich bei fibrinogenarmen Lösungen aus, wie Vf. durch mehrere Versuche nachweist. — Das Paraglobulin geht nach ihm nicht, wie ALEX SCHMIDT annimmt, in das neugebildete Fibrin ein, sondern wirkt nur indirekt dadurch, daß es die Bedingung für die Ausscheidung des gebildeten Fibrins günstiger gestaltet. (PFLÜGER's Arch. 30. 437; Med. C.-Bl. 21. 709—711.)

**G. Recknagel**, Über eine *physikalische Eigenschaft der Milch*. Milch, welche unmittelbar nach dem Verlassen des Euters auf ihr spezifisches Gewicht geprüft wird, zeigt ein um 0,5 bis 1° QUEVENNE niedrigeres spezifisches Gewicht, als nach einigem Stehen, ganz abgesehen von einer etwa vorhandenen Temperaturdifferenz (KIRCHNER, Handb. der Milchwirtschaft 1882. 122; BOUCHARDAT, Du lait 1857. 7; FLEISCHMANN, Molkereiwesen 1876. 177). Durch Versuche hat RECKNAGEL folgendes festgestellt:

1. In der Milch beginnt einige (2—3) Stunden nach dem Melken ein Verdichtungsprozess, welcher sich, falls die Temperatur nahezu auf 15°C. erhalten wird, zwei Tage hindurch mit abnehmender Geschwindigkeit fortsetzt.

2. Die Stärke der vollen Verdichtung beträgt 0,8 bis 1,5° QUEV. Sie ist um so größer, je gehaltreicher die Milch ist.

3. Die Verdichtung kann durch Abkühlen der Milch unter 15°C. beschleunigt werden. Man erhält sicher die volle Verdichtung und somit das normale spez. Gewicht der Milch, wenn man dieselbe sechs Stunden lang auf einer Temperatur von 5°C. oder darunter erhält. Wahrscheinlich genügt aber in den meisten Fällen eine geringere Zeit.

4. Milch, welche nach dem Melken auf etwa 15° abgekühlt und annähernd auf dieser Temperatur erhalten wird, erfährt in 12 Stunden eine Dichtigkeitszunahme von einem halben Grad QUEV.

Durch Temperaturerhöhungen werden Bruchteile der eingetretenen vollen Verdichtung der Milch mehr oder wenig nachhaltig aufgehoben, und zwar durch:

|                      |     |          |
|----------------------|-----|----------|
| Erwärmen von 15—20°: | 0,2 | QUEVENNE |
| „ 15—25°:            | 0,4 | „        |
| „ 15—30°:            | 0,7 | „        |

Von diesen spezifischen Verdünnungen verschwindet bei Abkühlung auf 15°C. rasch wieder, was mehr 0,4 QUEV. beträgt, und auch dieser Rest in kürzerer Zeit, als zur ersten Verdichtung nötig war. Diese physikalische Eigenschaft der Milch ist weder auf die Säurebildung zurückzuführen, noch auf die Annahme, daß die in der Milch suspendiert befindlichen Bestandteile nach und nach in Lösung übergehen, sondern wird durch das Quellen des Caseins in der Milch, wie sich Vf. durch Versuche überzeugen konnte, hervorgerufen. (Milchztg. 12. 419—22. 4. Juli, 437—38. 11. Juli.)

**P. Vieth**, Über die *Beziehungen zwischen dem spezifischen Gewichte und dem Trockensubstanz- und Fettgehalte der Milch*. (Forschungen auf dem Gebiete der Viehhaltung 3. 247—63.)

**Adolf Mayer**, Über das *Aufraummungsverfahren der Milch mittels Natron*. (Forsch. auf d. Geb. d. Viehhalt. 3. 264—70.)

**Poincaré**, Über die *Wirkung petroleumhaltiger Luft*. Nach des Vfs. Versuchen starben in einer Luft, wie sie viel mit Petroleum beschäftigte Personen einatmen, Meerschweinchen nach 1 bis 2 Jahren, Hunde und Kaninchen litten nur an Schlafsucht und Appetitlosigkeit. In Erdödestillationen beschäftigte Arbeiter beklagten sich nur über Eingenommenheit des Kopfes und Reizung der Nasenschleimhaut. Trotzdem erscheint es empfehlenswert, überall, wo Erdöl zur Heizung und Beleuchtung gebraucht wird, seine Ausdünstung durch gut schließende Behälter möglichst zu vermindern, Räume, in denen Erdöl gelagert oder verarbeitet wird, aber gut zu lüften. (Journ. Pharm. Chim. [5] 7. 290.)

**v. Pettenkofer**, Über die *Vergiftung der Menschen durch Leuchtgas infolge von Röhrenbrüchen auf der Straße*. Das verbrennende Leuchtgas verdirbt die Luft in bewohnten Räumen nur in dem Maße, als dies durch Kerzenflammen und durch die atmen- den Menschen auch geschieht. Das unverbrannte Leuchtgas dagegen ist ein starkes Gift, dem schon Hunderte von Menschen zum Opfer gefallen sind. Leuchtgasvergiftungen sind in großer Anzahl in Häusern beobachtet worden, in denen sich Gasleitungen gar nicht befanden. Ein Ausströmen von Leuchtgas aus Gasleitungen in Häusern macht sich schon durch seinen Geruch bemerkbar. Der Gasmesser ist der beste Kontrolleur, ob Gas bei geschlossenen Hähnen bei Tage ausströmt, und hat man auf diese Weise schon Gasverluste bis zu 20 p. c. des durchschnittlichen Konsums für das betreffende Haus konstatieren können. Am gefährlichsten sind aber Ausströmungen von Leuchtgas, welche durch Brüche der Röhren von Straßenleitungen stattfinden können. Das Leuchtgas dringt alsdann in die Keller und Parterrewohnungen der in der Nähe liegenden Häuser. PETTENKOFER führt Fälle von Leuchtgasvergiftungen, die auf diese Weise entstanden sind, an. — Das Leuchtgas wirkt giftig infolge seines Gehaltes an Kohlenoxyd. Steinkohlengas enthält 10 p. c., Ölgas 17 p. c. und Holzgas bis 30 p. c. davon. Am meisten zur Verwendung gelangt das Steinkohlengas. Die anderen Bestandteile des Leuchtgases sind zwar irrespirabel, wirken aber nicht direkt giftig. Gelänge es, das Leuchtgas im großen vom Kohlenoxyd zu befreien, wie dies mit dem Schwefelwasserstoffe der Fall ist, so wäre alle Gefahr

beseitigt. Bis jetzt ist dies der Technik nicht gelungen. Die Untersuchungen GRUBER'S (C.-Bl. 81. 701) haben ergeben, daß nicht die Dauer der Kohlenoxydeinwirkung, sondern die Konzentration des Gases die Gesundheit schädige. Bei den beobachteten, oben erwähnten Fällen stellte es sich heraus, daß der Kohlenoxydgehalt der Luft in den betreffenden Räumen bald stärker, bald schwächer war, daß aber die Giftquelle, der Rohrbruch, konstant blieb. Die Beobachtungen ergaben, daß die Vergiftungen durch Ausströmen von Leuchtgas aus Rohrbrüchen fast nur im Winter eintraten. Von den 22 Fällen, welche im vergangenen Jahre in München zu verzeichnen waren, kommen auf den Oktober 5, November 2, Dezember 2, Januar 3, Februar 8, April 2 Fälle. Die übrigen Monate waren frei von dergleichen Unglücksfällen. Die Annahme, daß im Winter Rohrbrüche überhaupt öfter, als im Sommer vorkämen, daß der gefrorene Boden für Gase undurchlässig sei, und daher die Gase in die Häuser eindringen, ist wie wissenschaftliche Untersuchungen ergeben haben, eine irrige. Gefrorener Boden ist zwar fester, als nicht gefrorener, aber für Gase ebenso permeabel wie ungefrorener. Zu erklären ist das Eindringen des Gases in die Häuser nur dadurch, daß die geheizten Häuser „wie Sauger“ auf die Bodenluft wirken und das im Boden enthaltene Leuchtgas aspirieren.

Leider hat diese Tatsache weder bei Gastechnikern noch bei der Polizei gebührende Anerkennung gefunden. Durch Versuche, welche im hygienischen Institute in München ausgeführt worden sind, ergab es sich, daß im Sommer mehr Gas im Boden verbleibt, und daß das letztere sich gleichmäßiger verteilt vorfindet, als im Winter, wo man eine Gasströmung nach wärmeren Lokalen nachweisen konnte. Letztere wird um so stärker sein, je größer die Temperaturdifferenz des geheizten Raumes und der Außenluft ist. Sobald man durch Öffnen eines Fensters die Temperaturen auszugleichen sucht, wird das Eindringen des Gases in den Raum sofort nachlassen.

Der Boden vermag dem Leuchtgase die riechenden Substanzen zu entziehen. Es wird dieses erst dann wieder mit seinem charakteristischen Geruche ausströmen können, wenn der Boden sich damit vollkommen gesättigt hat. Im ersteren Falle ist das Eindringen des Gases in die bewohnten Räume um so heimtückischer, weil es sich nicht durch den Geruch verrät. Für Keller- und Parterrebewohner ist daher die größte Vorsicht nötig, und wenn sich bei denselben ein auffälliger Kopfschmerz einstellt, so ist es ratsam, sofort die Fenster zu öffnen. Sollten sich nach stundenlanger Lüftung dieselben Erscheinungen wieder einstellen, so ist eine Leuchtgasausströmung in der Nähe anzunehmen.

Sobald ein Rohrbruch entdeckt ist, genügt es nicht, denselben zu reparieren, vielmehr muß die Polizei die Bewohner der benachbarten Häuser zwingen, sämtliche Fenster zu öffnen und längere Zeit offen zu halten. (Vortrag während der Hygiene-Ausstellung zu Berlin am 8. Oktober; nach stenographischen Notizen.)

**Theodor Schwarz**, *Vermag Altbier Messing aufzulösen?* Versuche, welche Vf. zur Erörterung dieser Frage angestellt hat, haben zur Abfassung des folgenden Gutachtens geführt. Altbier mit einem Säuregehalte von 0,4 bis 0,5 p. c. vermag bei mehrtägiger Berührung mit Messingblech Kupfer (und jedenfalls auch Zink) aus letzterem aufzulösen; die Mengen sind aber selbst bei achttägiger Berührung so minimal, daß sie in sanitärer Hinsicht nicht in Betracht kommen können. (Rep. anal. Chem. 3. 291—97.)

### Kleine Mitteilungen.

**Über das Alkophyr und über die wahre und die sogen. Biuretreaktion**, von ERNST BRÜCKE. (Forts. aus vorig. Nr.). Die jetzt vom Vf. darauf untersuchten Alkophyrproben gaben die Reaktion sämtlich, darunter auch eine, die völlig frei war von bleischwärendem Schwefel. Das behufs der Reindarstellung mit Platinchlorid ausgefällte Alkophyr hat Vf. auf diese Reaktion nicht geprüft, indem er damals andere Zwecke mit demselben verfolgte und später kein Material mehr hatte.

Die Eiweißreaktion von ADAMKIEWICZ mittels Eisessig und Schwefelsäure hat Vf. mit mehreren Proben von Alkophyr angestellt und sie immer erhalten. Die Fluoreszenz war immer sehr schön; aber als Farbe des durchfallenden Lichtes erhielt er meist nur Hochgelb und Orange, einmal Rot, während ihm natives Hühnereißweiß bei gleicher Behandlung eine schöne Purpurfarbe gab. Vf. kann aber hieran keinerlei Folgerung knüpfen, da ADAMKIEWICZ nachgewiesen hat, daß nicht nur die Art des Eiweißkörpers, sondern auch die relative Menge der Zusätze auf die Farbe von bestimmendem Einfluß ist. (Farbenreaktionen des Albumins im Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie Bd. III. (1875) S. 412.)

## III.

Zu den bisher noch nicht bekannten Eigenschaften des Alkophyrs gehört seine Löslichkeit in käuflichem, weingeistigem Amylalkohol.

Wenn man trockenes Alkophyr mit käuflichem Amylalkohol erwärmt, so nimmt derselbe davon nur sehr wenig auf; viel größere Mengen aber lassen sich in den Amylalkohol hineinbringen, wenn man eine kalte konzentrierte weingeistige Lösung von Alkophyr mit dem gleichen Volum Amylalkohol versetzt, solange im Schwefelsäurebade erhitzt, bis der Siedepunkt auf 108° C. hinaufgegangen ist, und dann erkalten läßt. Der größte Teil des Alkophyrs scheidet sich in Krusten aus, die aus lauter kleinen, größtenteils mit einander verschmolzenen, nicht doppelbrechenden Kugeln bestehen; ein nicht unbeträchtlicher Rest aber bleibt im Amylalkohol zurück. Er kann mittels Wasser aus demselben ausgeschüttelt werden und bleibt beim Verdunsten des Wassers als eine bernsteingelbe, durchsichtige, firnisartige Masse zurück. Handelt es sich nur darum, den Alkophyrgehalt des Amylalkohols nachzuweisen, so setzt man zu einer Probe in einer Epruvette etwas verdünnte Kalilösung und einige Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Kupfersulfat. Beim Umschütteln tritt die Reaktion sofort ein.

## IV.

Vf. will demnächst aufmerksam machen auf die Schwierigkeiten, welche der scharfen Trennung der sogenannten Peptonreaktion und der unter gleichen Bedingungen eintretenden Eiweißreaktion entgegenstehen. Man kann sich, wie dies auch schon von anderer Seite bemerkt worden ist, nicht damit begnügen, zu sagen: Eiweißlösungen färben sich mit Kali und Kupferoxydlösung violett, Peptonlösungen aber rot. Die Farbe hängt, wie wir gesehen haben, in hohem Grade ab von der Menge von Kupferlösung, welche man hinzusetzt, indem die Farbe durch weiteren Zusatz der letzteren mehr in Violett übergeht. Möglichst gereinigtes Alkophyr färbt sich allerdings auch bei Zusatz von mehr Kupfer nicht violett, sondern nur purpurfarben, indem weiterer Zusatz von Kupfersulfat nur einen ungelöst bleibenden Niederschlag von Kupferhydroxyd hervorruft. Aber Verunreinigungen können hierin überaus leicht eine Änderung hervorbringen. Es ist bekannt, daß es eine sehr große Menge von Substanzen giebt, welche das Kupferhydroxyd mit blauer Farbe lösen, und die Anwesenheit einer solchen kann bei Zusatz von mehr Kupfer die Farbe in Violett, ja selbst in Blau überführen.

Ein naheliegendes Beispiel hierfür ist das Ammoniak. Man füge zu einer Alkophyrlösung Kali und Kupfersulfat, aber von letzterem so wenig, daß kein ungelöster Niederschlag bleibt. Dann setze man Ammoniak hinzu; es ändert sich dadurch die Farbe nicht. Fügt man dann aber wiederum Kupfersulfat in kleinen Portionen hinzu, so geht die Farbe in Violett über und kann sogar, wenn die hinreichende Menge von Ammoniak vorhanden ist, in Blau übergeführt werden.

Dasselbe Resultat erhält man, wenn man statt des Ammoniaks Glycerin oder Rohrzucker oder weinsaures Kali-Natron anwendet. Das Gleiche muß bei allen Körpern eintreten, die Kupferhydroxyd mit blauer Farbe auflösen, nur könnte es geschehen, daß sie die Biuretreaktion von vornherein stören. Dies würde nämlich dann der Fall sein, wenn sie stärkere Verwandtschaft zum Kupfer hätten, als das aufzusuchende oder quantitativ zu bestimmende Pepton.

Andererseits kann man aber auch von Eiweißkörpern, die entschieden nicht Peptone sind, eine rote Reaktion bekommen. Natives Eiweiß färbt sich in seinen Lösungen mit Kali und Kupfersulfat violett; wenn man aber von letzterem sehr wenig hinzusetzt, so bemerkt man von diesem Violett nichts, sondern nur eine sehr blasserötliche Färbung. Hat man diese in einer größeren Menge von Eiweißlösung hervorgebracht und gießt dieselbe in ein hinreichend großes Gefäß mit parallelen Wänden, so daß man durch eine hinreichend dicke Schicht hindurchsieht; so wird die Farbe dadurch nicht violett, sondern sie bleibt purpurrot und ist nun tief und gesättigt wie die, welche man vom Alkophyr erhält. Wenig Kupferlösung also färbt das gewöhnliche Eiweiß rot, erst mehr Kupferlösung färbt es violett.

Dieser Versuch ist noch mit einer Quelle der Täuschung behaftet, wenn auch in unserem Falle, wie wir sehen werden, das Resultat nicht aus derselben zu erklären ist. Eiweiß, dem man Kali hinzugefügt hat, giebt mehr oder weniger gelbliche Lösungen, die also an und für sich den blauen und violetten Teil des Spektrums stärker absorbieren, und bei der Beobachtung durch dicke Schichten kann schon dies dazu beitragen die Farbe mehr rot, weniger violett erscheinen zu lassen. Auch erwies sich die Farbe nicht haltbar, denn das sich bildende Schwefelkalium verwandelte das Kupfer in Schwefelkupfer.

Vf. löste deshalb eine größere Menge nativen Eiweißes in verdünnter Kalilauge und ließ die Lösung mehrere Wochen lang unter häufigem Umrühren an der Luft stehen. Dann fällte er mit Salzsäure und löste den von der Flüssigkeit getrennten und ausgewaschenen Niederschlag nochmals in Kalilauge. Vf. erhielt nun eine farblose Flüssigkeit, und auch diese gab bei vorsichtigem Kupferzusatz eine purpurrote, keine violette Farbe. Indessen hatte die Substanz doch



noch unoxydierten Schwefel enthalten, und nach längerem, tagelangem Stehen färbte sich der unterste Teil der Flüssigkeit bräunlichgelb. Beim Umrühren ging infolge davon die Färbung noch mehr in rot über, und man konnte nun noch etwas Kupferlösung hinzusetzen, ohne sie in Violett überzuführen. Sie wurde gesättigter, aber sie blieb purpurrot.

Wir haben hier wieder ein Beispiel, daß Absorption im stärker brechbaren Teile des Spektrums die Reaktion der des Alkophyrs ähnlicher macht. Die Färbung der Flüssigkeit nach dem Versetzen mit Kali ist also ein Faktor, mit dem man beim Anstellen der Reaktion zu rechnen hat, nicht minder sind es die Veränderungen, welche im Laufe der Zeit durch die zugesetzten Reagenzien hervorgebracht werden können.

Man muß mit diesen Faktoren um so sorgfältiger rechnen, als der Übergang der Färbung ins Violette zur Grenzreaktion beim Titrieren gemacht wird. Ohne Musterakala ist diese Grenze an und für sich schwer zu treffen, da der Übergang von Rot durch Purpur in Violett ein kontinuierlicher ist. Aber auch, wenn eine Musterakala zu Gebote steht, kann die Eigenfarbe der Flüssigkeit eine beträchtliche Verschiebung, einen beträchtlichen Fehler verursachen.

Man sieht aus dem bisher Gesagten, mit welchen Schwierigkeiten man bei den colorimetrischen Peptonbestimmungen zu kämpfen hat, wenn zugleich Eiweißkörper vorhanden sind oder vorhanden sein können. Diese Unsicherheit wird aber nicht allein durch Eiweiß hervorgebracht, sondern auch durch Leim. Leim verhält sich darin dem Eiweiß ganz ähnlich, daß die Farbe bei Zusatz von sehr wenig Kupferlösung wenig gesättigtes Purpurrot ist, und daß sie bei Zusatz von mehr Kupferlösung gesättigter wird und dabei in Violett übergeht.

Alle diese Dinge können berücksichtigt werden und sind berücksichtigt worden, denn man hat ja mit aller Sorgfalt gesucht, das Eiweiß zu entfernen, beziehungsweise die oder den Körper, welche man nach den gangbaren Kennzeichen als Peptone bezeichnete, zu isolieren; aber in Beziehung auf eine Schwierigkeit, welche der quantitativen Bestimmung auf dem erwähnten colorimetrischen Wege entgegensteht, weiß Vf. keinen Rat.

Jene Bestimmung setzt voraus, daß wir wissen, daß nur eine einzige Substanz in der Flüssigkeit, diejenige eben, welche wir bestimmen wollen, das Kupfer unter Bildung der roten Verbindung aufnimmt, sie setzt voraus, daß nicht etwa mehrere verschiedene Substanzen vorhanden sind, welche das Kupfer unter Bildung von roten Verbindungen mit verschiedenen Äquivalenten aufnehmen. Darüber haben wir aber, wie wir später sehen werden, keine sichere Kenntnis, ja wir haben sogar Grund, daran zu zweifeln.

Um die Kupferreaktion des Eiweiß und die der Verdauungsprodukte bei gleichen Kupfermengen zu vergleichen, stellt Vf. folgenden Versuch an:

Er säuerte von zwei Portionen Eiweißlösung die eine mit Phosphorsäure, die andere mit Chlorwasserstoffsäure an und teilte jede in zwei Hälften, deren eine er mit einer abgemessenen Menge von Chlorwasserstoffsäure von 1 pro mille, die andere mit der gleichen Menge von Verdauungsflüssigkeit versetzte. Die Verdauungsflüssigkeit war selbstverständlich vorher geprüft worden und gab mit Kali und Kupfersulfat keine Reaktion. Nach 24 Stunden maß er von den vier Portionen in vier vierkantige Flaschchen von gleichem Kaliber gleiche Mengen hinein, versetzte sie mit gleichen Mengen Kalilösung und dann mit gleichen Mengen Kupferlösung, die er aber in mehreren Portionen hinzufügte, so daß alle vier erst eine gleiche, sehr geringe erhielten, dann eine größere, dann eine noch größere. Die beiden Portionen, welche Verdauungsflüssigkeit erhalten hatten, waren sehr deutlich mehr rot, die, welche nur verdünnte Chlorwasserstoffsäure erhalten hatten, sehr deutlich mehr violett, und zwar zeigte sich der Unterschied schon bei verhältnismäßig geringen Zusätzen von Kupferlösung. Vf. muß bemerken, daß früher, als er eine schön rote Lösung aus bloßem Eiweiß erhalten hatte, die Schicht, durch welche gesehen wurde, mehr als zehnmal dicker war, als bei diesen Versuchen, so daß also eine relativ viel geringere Menge von Kupferlösung genügte, um eine deutlich erkennbare Farbe hervorzubringen. Nach abermals 24 Stunden wiederholte er den Versuch mit dem Reste der vier Flüssigkeiten und erhielt dasselbe Resultat.

Die Helligkeit, d. h. die Menge des durchgehenden Lichtes, nach dem Auge beurteilt, war bei allen vier Flüssigkeiten nur wenig verschieden; die beiden roten erschienen, gegen eine helle Wolke gehalten, etwas heller, als die beiden violetten. Im lichtschwachen Spektrum mittels des Spektroskops untersucht, zeigten beide Flüssigkeiten das Grün ziemlich gleich hell, aber die rote zeigte das Rot heller, die violette das Violettblau.

Bei einem zweiten ähnlichen Versuche erhielt Vf. dieselben Resultate wie bei diesem. Vf. hat sich inzwischen eine Einrichtung gemacht, um gleich dicke Flüssigkeitsschichten mittels des DOVE'schen Photometers auf ihre Helligkeit zu prüfen. Letztere war bei den beiden zu vergleichenden Flüssigkeiten nahezu gleich. Ein kleiner Unterschied mochte auch hier zu Gunsten der roten vorhanden sein, aber er war so gering, daß er sicher nicht unabhängig war von den täglichen und stündlichen Veränderungen des Himmelslichtes. Die Untersuchung im lichtschwachen Spektrum gab dasselbe Resultat, wie beim ersten Versuche.

Diese Beobachtungen gestatten uns den Zusammenhang der sogenannten Peptonreaktion mit der unter gleichen Bedingungen eintretenden Eiweißreaktion etwas näher zu erörtern.

Die letztere muß so hervorgebracht werden, daß das erste zugesetzte Kupfer an einen Körper tritt, mit dem es eine rote Verbindung giebt. Dieser Körper scheint nur in geringer Menge vorhanden zu sein, da die Farbe nur einigermaßen gesättigt wird, wenn man durch dicke Schichten sieht. Aber dieses Gesättigtwerden bei gleichbleibendem Farbenton beweist andererseits wieder, wie nicht bloß die Verdünnung bedingte, daß die Farbe rot war und nicht violett; denn wäre dies der Fall gewesen, so hätte sie bei Verdickung der Schicht violett werden müssen, wie sie es durch Zusatz von mehr Kupfer wird. Das weiter zugesetzte Kupfer muß also an einen Körper treten, mit dem es eine blaue oder violettblaue Verbindung bildet, oder es muß ein und derselbe Körper zwei Kupferverbindungen eingehen, von denen die mit weniger Kupfer blaurot, die mit mehr Kupfer violett oder blau ist.

Wenn nun bei gleicher Menge des zugesetzten Kupfers die Lösung, in welcher Verdauung stattgefunden hat, mehr rot ist, weniger violett, so könnte dies zwei Ursachen haben.

1. Die das Kupfer mit violetter oder blauer Farbe bindende Substanz könnte zerstört worden sein. Dann müßte aber die Flüssigkeit viel heller sein, als die andere, was sie nicht ist.

2. Es könnte soviel Substanz entstanden sein, die das Kupfer mit roter Farbe bindet, daß diese das ganze zugesetzte Kupfer für sich in Anspruch genommen hat, und es kann nur fraglich sein, ob dieselbe entstanden ist, aus einer Substanz, die mit dem Kupfer keine farbige Verbindung eingeht, oder aus einer solchen, die das Kupferhydroxyd mit violetter oder blauer Farbe auflöst.

Da alle Körper, die überhaupt das Kupferhydroxyd in wässriger alkalischer Lösung auflösen, es mit blauer, violetter oder purpurroter Farbe auflösen, so ist es wohl am wahrscheinlichsten, daß sich bei der Pepsinverdauung ein Körper, der das Kupfer mit violetter oder blauer Farbe auflöst, umwandelt, in einen Körper, der es mit roter Farbe auflöst.

Nimmt man dies nicht an, so muß man annehmen, daß der das Kupferrot lösende Körper aus einem solchen entstanden ist der, obgleich Bestandteil des Eiweiß, doch in demselben bei der besagten Eiweißreaktion mit dem Kupfer nicht in Verbindung tritt.

Ist der die Peptonreaktion bedingende Körper identisch mit dem das Kupferhydroxyd rot lösenden Körper, der schon im Eiweiß enthalten ist? Vf. hat bereits in seiner früheren Arbeit (l. c. S. 255) gezeigt, daß im Eiweiß kein Alkophyr als solches vorkommt. Andererseits aber kann die Frage entstehen, ob nicht in ihm ein Atomkomplex enthalten ist, der identisch ist mit demjenigen, welcher im Alkophyr die in Rede stehende Reaktion hervorruft, und diese Frage kann bis jetzt weder bejaht noch verneint werden.

Eine andere naheliegende Frage werden wir aber jetzt erörtern können, nämlich die, ob sich in den Verdauungsgemischen nur ein Körper befindet, der die Biuretreaktion giebt, oder ob es deren mehrere sind.

(Schluß folgt.)

**Inhalt:** Aubry, L., Über die Beziehungen der Chemie zur Industrie 709. — Beyer, A., Carvol 713. — Boehm, J., Verh. von vegetabil. Geweben und von Stärke und Kohle zu Gasen 710. — Brücke, E., Alkophyr 717. — Dehérain und Maquenne, Gärung des Rohrzuckers durch Ackererde 713. — Hammarsten, O., Faserstoff 714. — Henry, L., Hexylenoxyd 711. — Kayser, R., Früchte und Frucht säfte 714. — Lehmann, O., Krystallanalyse, Mischkrystalle und übersättigte Lösungen 705. — Maas, H., Fäulnisalkaloide 712. — Mayer, A., Aufrahmungsverfahren der Milch mittels Natron 716. — Méhu, C., Einwirk. von Glycerin auf gewisse ätherische Lösungen 712. — Obermayer, A. v., Diffusion von Gasen 709. — v. Pettenkofer, Vergiftung der Menschen durch Leuchtgas 716. — Plugge, P. C., Verh. des Strychnins im tier. Organismus 713. — Poincaré, Wirkung petroleumhaltiger Luft 716. — Recknagel, G., Physikal. Eigenschaft der Milch 716. — Scheibler, C., Bildung des Saccharins aus den Glykosen 712. — Schwarz, Th., Vermag Altbier Messing aufzulösen? 717. — Vieth, P., Beziehungen zwischen dem spez. Gewichte und dem Trockensubstanz- und Fettgehalte der Milch 716. — Wagner, A., Chem. Veränderungen des Holzes infolge des sogen. Hausschwammes 714.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6-8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

## REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

## Wochenbericht.

### 6. Mineralogische und geologische Chemie.

**L. Bourgeois**, *Darstellung von Mineralien aus der Gruppe der Silikate. Titanate und Carbonate durch Schmelzung*: Meionit, Melilith, Spessartin, Rhodonit, Tephroit, Hausmannit, Titanit. (Ann. Chim. Phys. [5.] 29. 433-97.)

**Poleck**, *Über die Zusammensetzung von Grubengasen, schlagenden Wetterern aus der Vereinigten Glückhülfs-Grube zu Hermsdorf bei Waldenburg in Schlesien*. Da die schlagenden Wetter im allgemeinen ein weit geringeres spezifisches Gewicht als die atmosphärische Luft besitzen, so erklärt sich hieraus ihr Bestreben, stets höher gelegene Punkte aufzusuchen. In dem vorliegenden Falle wurde aber in gewissen Flötzen gerade die umgekehrte Beobachtung gemacht. Hier ließen sich die schlagenden Wetter nur durch besondere Ventilationsvorrichtungen aus dem in abfallender Richtung herzustellenden Raume entfernen, sie sammelten sich an den tiefer gelegenen Punkten desselben an, sie waren explosiv, doch meistens mehr zum ruhigen Abbrennen geneigt, und die in denselben arbeitenden Leute bekamen leichtes Erbrechen. Die nach der Methode von BUNSEN ausgeführten Analysen der entnommenen beiden Gasproben ergaben in 100 Raumteilen:

|                                                             | I            | II               |
|-------------------------------------------------------------|--------------|------------------|
| Kohlensäure . . . . .                                       | 13,48 p. c.  | 13,30 p. c.      |
| Leichter Kohlenwasserst., Methan, CH <sub>4</sub> . . . . . | 11,35        | 10,47            |
| Äthan . . . . .                                             | 0,94         | 1,28             |
| Stickstoff . . . . .                                        | 6,72         | 6,41             |
| Sauerstoff . . . . .                                        | 14,15        | 14,24 atmosphär. |
| Stickstoff . . . . .                                        | 53,36        | 53,70 Luft       |
| Kohlenoxyd . . . . .                                        |              | 0,60             |
|                                                             | 100,00 p. c. | 100,00 p. c.     |

Nach Abzug der atmosphärischen Luft ist die Zusammensetzung dieser Kohlengase in 100 Teilen:

|                       | I            | II           |
|-----------------------|--------------|--------------|
| Kohlenoxyd . . . . .  | —            | 1,87 p. c.   |
| Kohlensäure . . . . . | 41,49 p. c.  | 41,49        |
| Methan . . . . .      | 34,93        | 32,65        |
| Äthan . . . . .       | 2,89         | 3,99         |
| Stickstoff . . . . .  | 20,69        | 20,00        |
|                       | 100,00 p. c. | 100,00 p. c. |

Das berechnete spez. Gewicht für diese beiden Gasgemische beträgt für I 1,0538 und für II 1,0650, mithin schwerer als atmosphärische Luft. Die Explosivität des Gasgemisches ist zwar vorhanden, doch reicht der Gehalt an Sauerstoff bei weitem nicht zur

vollständigen Verbrennung der Kohlenwasserstoffe aus. In der beträchtlichen Verminderung des Sauerstoffes, dem hohen  $\text{CO}_2$ -Gehalte und in der Anwesenheit des Kohlenoxydes muß die Ursache der Krankheitserscheinungen, die bei den in jener Strecke beschäftigten Arbeitern beobachtet wurden und sich auch bei bedeutender Verdünnung des untersuchten Gasgemisches mit atmosphärischer Luft einstellen mußte, gesucht werden. Äthan ist von anderen bereits in den Grubengasen beobachtet worden, ebenso Kohlenoxyd, doch liegen nur sehr wenige Beobachtungen vor, daß letzteres sich, wie dies hier in der Glückhilsgrube der Fall ist, spontan aus den Kohlen entwickelt hat. (Sep.-Abdr. 60. Jahresber. d. Schles. Ges. für vaterl. Kultur in Breslau. Juni.) P.

## 7. Analytische Chemie.

**Ferd. Fischer**, Über die Verwendung von Leuchtgas zur Entwicklung von Wärme. (Pol. J. 249. 374.)

**Blodget-Britton**, Eisendraht zur Bestimmung des Titerwertes von Chamäleonlösungen. Der Vf. bemerkt, daß Klaviersaitendrähte zum Titerstellen von Chamäleonlösungen nicht anwendbar seien; er fand in neun mit Schmirgelleinwand gereinigten Drähten 98,71, 98,21, 99,00, 98,39, 99,42, 99,01, 98,80, 99,10 und 98,20 p. c.; in einer Anzahl anderer durchschnittlich 98,76 p. c.; in neun anderen feinen ausgeglühten und gut gereinigten Drähten: 99,50, 99,46, 99,26, 99,73, 99,82, 99,78, 99,40, 99,57 und 99,41 p. c.; in norwegischen und schwedischen Drähten: 99,87, 99,83, 99,61, 99,80, 99,70, 99,41, 99,60, 99,62 und 99,56 p. c. reines Eisen. Das Eisendoppelsalz (schwefelsaures Eisenoxydulammon) findet er noch weniger zuverlässig. (Engin. and Min. Journ.; Österr. Ztschr. 31. 531.)

**Edmond Dreyfus**, Bestimmung des Stickstoffes im Dünger. In den Düngemitteln ist der Stickstoff als organischer, ammoniakalischer und Salpeterstickstoff enthalten. Der Vf. schlägt folgendes analytische Verfahren vor. Der Dünger wird sorgfältig gemischt und etwa 1 g davon in einer Glasschale mit konzentrierter reiner Schwefelsäure von 66° übergossen und erwärmt. Die Schwefelsäure treibt alle Salpetersäure aus und zerstört die organische Substanz. Man setzt die Erhitzung solange fort, bis zuletzt Schwefelsäuredämpfe sich zu entwickeln beginnen. Auf diese Weise wird der Dünger von jeder Spur Salpetersäure befreit und in der Lösung ist der organische und ammoniakalische Stickstoff enthalten. Nach dem Abkühlen mischt man die Masse mit sehr geriebenem, kohlen-saurem Kalk, bis ein absolut trocknes und pulveriges Gemenge entsteht, und verbrennt dieses dann mit Natronkalk.

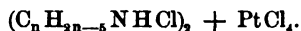
Die Bestimmung der Salpetersäure kann nach der Methode von SCHLÖSING erfolgen, d. h. durch volumetrische Bestimmung des Stickoxydes, welches durch Zersetzung der Nitrats mittels einer siedenden Lösung von Eisenchlorür unter Zusatz von Salzsäure erfolgt. Man vermeidet die Korrektur wegen Druck und Temperatur, wenn man gleichzeitig das Volum Stickoxyd bestimmt, welches aus einer normalen Lösung von reinem Natriumnitrat (66 g in 1000 ccm) entwickelt wird. (Bull. Par. 40. 267–70.)

**H. Baubigny**, Bestimmung der Atomgewichte der Metalle mittels der Sulfate. Die Sulfate der Metalle lassen sich im allgemeinen schwer durch Umkrystallisieren völlig reinigen, weil es sehr schwierig ist, sie von den letzten Spuren anhaftender freier Säure zu befreien; einige derselben werden durch Wasser zersetzt, und um die überschüssige Säure zu entfernen, muss man sie erhitzen. Ist die Temperatur zu hoch, so kann partielle Zersetzung eintreten. Der Vf. empfiehlt, die Erhitzung im Schwefeldampfbade vorzunehmen. Auf diese Weise ist es ihm gelungen, völlig neutrale Sulfate zu erhalten, z. B. Ferrisulfat von hellrosa Farbe und genau der theoretischen Zusammensetzung. Die Erhitzung geschieht im Platinschiffchen, welches man in eine Glasröhre schiebt. Nachdem auf diese Weise das Gewicht des reinen Sulfates bestimmt ist, wird es in der Muffel zersetzt und das zurückbleibende Oxyd wiederum gewogen. (C. r. 97. 854–56. [15.]\* Oktober.)

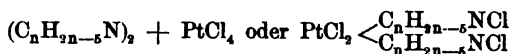
**Mangini**, Jodwismut-Jodkalium als Reagens auf Alkaloide. Dieses Reagens ruft folgende hauptsächlich charakteristische Erscheinungen hervor, wenn seine Lösung zuvor mit soviel Salzsäure vermischt wird, daß beim Verdünnen mit Wasser keine Fällung mehr eintritt: *Strychnin* giebt einen hellgelben, nach langem Stehen sich braungelb färbenden Niederschlag, welcher sich klar absetzt. Der mit *Brucinlösungen* entstehende Niederschlag ist goldgelb fadenartig und färbt sich beim Stehen heller. In *Morphinlösung* bildet sich ein gelbroter Niederschlag, welcher nach einigen Tagen verschwindet, während die bis dahin farblose Flüssigkeit sich gelb färbt. *Codein* verhält sich nahezu gleich, doch mit der Ausnahme, daß der Niederschlag sich nach einiger Zeit ziegelrot färbt. *Narcein* veranlaßt einen ungewöhnlich lange suspendiert bleibenden hellgelben Niederschlag, welcher nach längerem Stehen rötlichgelb wird. Die durch *Atropin* hervorgerufene fadenförmige Fällung ändert ihre rötlichgelbe Farbe auch nach längerem Stehen nicht, während die

überstehende Flüssigkeit gelb wird. Der flockige, später krystallinisch werdende *Aconitin*-niederschlag ändert seine citronengelbe Farbe mit der Zeit ebensowenig, während jedoch die Flüssigkeit gelb wird. *Nicotin* giebt einen pulverförmigen, erst ausgesprochen roten, später gelbrot werdenden Niederschlag. Der mit *Coniin* entstehende Niederschlag ist intensiver gefärbt, wird aber beim Stehen schmutzigweiß. *Solanin* wird nur sehr langsam ausgefällt und zwar gelbrot, beim Stehen dunkler werdend. *Chinin* fällt ziegelrot, bald schmutzigweiß werdend. *Veratrin* giebt einen hellgelb, beim Stehen noch mehr abblasenden Niederschlag, während *Cinchonin* sich wieder ähnlich wie Chinin verhält, nur mit dem Unterschiede, daß die Färbung des Niederschlages nach dem Stehen weniger hell erscheint. (L'Orosi 6. 330; Arch. Pharm. [3.] 21. 690.)

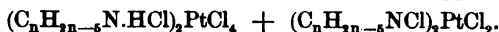
**Oechsner de Koninck**, Über die *Anderson'sche Reaktion*. Das Chloroplatinat einer Pyridinbase entspricht der Formel:



Es wird durch siedendes Wasser nach kürzerer oder längerer Zeit derart zersetzt, daß es 2 Mol. Salzsäure abgiebt und ein Salz von der Formel:



bildet. Sobald sich eine gewisse Menge dieses Salzes gebildet hat, verbindet es sich mit einem Teile von nicht zersetztem Chloroplatinat zu einem Doppelsalz:



Dieses ist die **ANDERSON'sche Reaktion**.

Die Chloroplatinate der Pyridinbasen, welche vom Brucin und Cinchonin derivieren, unterscheiden sich durch die Leichtigkeit, mit welcher sie durch siedendes Wasser modifiziert werden. Sie werden sogar durch lauwarmses Wasser teilweise zersetzt. Wenn man einige Gramm eines Chloroplatinates mit Wasser übergießt und dasselbe erwärmt, um das Salz zu lösen, so setzt sich schon, ehe die Lösung vollendet ist, eine kleine Menge eines pulverförmigen Salzes ab, welches das modifizierte Salz ist. Verdünnter Alkohol bewirkt ebenfalls ziemlich rasch eine teilweise Zersetzung dieser Salze. Unter den gleichen Bedingungen werden die Chloroplatinate der Pyridinbasen des Steinkohlenteers weniger rasch modifiziert, und man muß die Flüssigkeit eine gewisse Zeit lang (ungefähr eine Viertelstunde) kochen, um das gelbe pulverförmige Salz auftreten zu sehen. Die Chloroplatinate des **DIPPEL'schen Öles** unterscheiden sich durch den Widerstand, welchen sie der Einwirkung des siedenden Wassers entgegensetzen. Diese Eigentümlichkeit ist **ANDERSON** nicht entgangen: als er mit Chloroplatinaten des Pyridins und Pikolins aus **DIPPEL'schem Öle** arbeitete, beobachtete er, daß das gelbe Salz sich erst nach mehrstündigem Sieden absetzte, und daß die Bildung desselben nicht vor 5 bis 6 Tagen vollendet war (Ann. Chem. Pharm. 96. 199.)

Der Vf. hat diese Versuche mit Pyridin aus **DIPPEL'schem Öle** wiederholt. Die Base wurde vor der Darstellung des Chloroplatinates gereinigt, das Salz mit überschüssigem Wasser gewaschen und letzteres zum Sieden erhitzt. Die Abscheidung des gelben Salzes begann erst nach 1½ Stunden und das Salz wurde erst nach 6–8 stündigem Sieden vollständig umgewandelt. Obwohl dieses bei drei verschiedenen Versuchen übereinstimmend erhaltene Resultat etwas von dem von **ANDERSON** beobachteten abweicht, so bleibt es nichtsdestoweniger gewiß, daß die Chloroplatinate der Basen des **DIPPEL'schen Öles** diejenigen sind, welche der Einwirkung des Wassers den größten Widerstand entgegensetzen. Es besteht in diesem Punkte ein interessanter Unterschied zwischen den Pyridinbasen von verschiedenem Herkommen. Um die Versuche soviel wie möglich vergleichbar zu machen, hat sie der Vf. nur mit völlig reinen Basen ausgeführt. Er wendete für 3 g Chloroplatinat 150–160 g destilliertes Wasser an und erhitzte nur zum mäßigen Sieden. Seine Versuche erstreckten sich auf das Pyridin und das  $\alpha$ -Pikolin des **DIPPEL'schen Öles**, das Pyridin und Pikolin des Steinkohlenteers und auf das Lutidin und Collidin von Cinchonin und Brucin.

Man sieht hieraus, daß man die Chloroplatinate des **DIPPEL'schen Öles** und des Steinkohlenteers krystallinisch gewinnen kann, ohne sie zu zersetzen. Dies ist durchaus nicht der Fall bei den Chloroplatinaten derselben Basen aus Cinchonin und Brucin. Demgemäß können auch die Löslichkeitsverhältnisse der verschiedenen Salze nicht miteinander verglichen werden, denn während man einerseits ein nicht modifiziertes Salz in Lösung bringen kann, hat man andererseits ein Gemenge von modifiziertem Salz, unzersetzttem Chloroplatinat und Doppelsalz.

Vergleicht man die Geschwindigkeit dieser Zersetzung der verschiedenen Chloroplatinate, so beobachtet man, daß die Salze der Basen einer und derselben Reihe nahezu

in der gleichen Zeit modifiziert werden. Der Vf. wird in einer anderen Mitteilung zeigen, daß sich ein derartiges Resultat nicht ergibt, wenn man die Geschwindigkeiten vergleicht, mit denen die verschiedenen Homologen einer und derselben Reihe sich mit Alkyljodiden verbinden.

Die Chloroplatinate der Lutidine und Collidine von Brucin und Cinchonin werden mit der gleichen Geschwindigkeit modifiziert. Der Vf. glaubt, daß man durch dieses Verhalten diese Basen identifizieren kann. Wegen der leichten Zersetzbarkeit der Chloroplatinate der Cinchonin- und Brucinbasen empfiehlt er, dieselben mittels der ANDERSON'schen Reaktion zu behandeln.

Die modifizierten Salze sind durch kaltes und warmes Wasser, sowie durch verdünnten Alkohol unzersetzbar. Durch wiederholtes Krystallisieren und Auswaschen kann man sie leicht reinigen und in einem für die Analyse geeigneten Zustande erhalten.

Allein es giebt andere, noch weniger beständige Chloroplatinate, nämlich die der Hydroxyridinbasen und der Basen, welche durch Verbindung des Äthylenchlorhydrins mit den von Cinchonin abstammenden Pyridinbasen entstehen. Indem der Vf. versuchte, die letzteren nach der allgemeinen Methode von HOFMANN (Ber. Chem. Ges. 14. 1497) zu hydrogenieren, erhielt er Basen, deren Chloroplatinate sich freiwillig zersetzten. Das Chloroplatinat des Oxäthyl- $\alpha$ -Collidinammoniums wird durch warmes Wasser mit größter Leichtigkeit modifiziert, und selbst schon an feuchter Luft verliert es eine gewisse Menge Salzsäure, was sich aus dem konstanten Chlorderivate und dem Überschusse an Kohlenstoff und Platin bei der Analyse ergibt.

Die Chloroplatinate der Chinolinbasen widerstehen der Einwirkung des siedenden Wassers längere Zeit. Der Vf. hat die Salze der von Cinchonin und Brucin derivierenden Chinolinbasen untersucht. Der Widerstand der Salze der Cinchoninbasen zeigte sich bei allen Versuchen gleich dem der Chloroplatinate der Basen vom Brucin. Hiernach sollte man auf eine Identität der beiden Basenreihen schließen; doch ist diese Charakteristik durchaus nicht absolut.

Die Chloroplatinate der Lepidine und Dispoline, welche vom Cinchonin und Brucin derivieren, wurden mit siedendem Wasser unter denselben Bedingungen behandelt, wie das Chloroplatinat des Chinolins. Sie zeigten den gleichen Widerstand. Der Vf. kann deshalb der Meinung von JACOBSEN und REIMER (Ber. Chem. Ges. 14. 1084) nicht beitreten, wonach die Chloroplatinate der Chinolinbasen durch siedendes Wasser zersetzt werden sollen. Die Chinolinchloroplatinate sind wegen ihrer Stabilität ebenso bequem und leicht zu behandeln, wie die modifizierten Pyridinsalze. Durch Behandeln mit siedendem Wasser kann man sie ohne Schwierigkeit reinigen und erhält sie in gut ausgebildeten Krystallen, welche bei der Analyse übereinstimmende Zahlen liefern. Es ist deshalb nicht nötig, wie JACOBSEN und REIMER empfehlen, die Chromate dieser Basen darzustellen.

Da verschiedene Chemiker die Identität des vom Cinchonin derivierenden Chinolins mit der von SKRAUP durch Erhitzen eines Gemenges von Nitrobenzol, Anilin und Glycerin mit Schwefelsäure erhaltenen Base in Zweifel gezogen haben, so hat sich der Vf. der ANDERSON'schen Reaktion bedient, in der Hoffnung, daß sich hierdurch die Frage würde entscheiden lassen. Die SKRAUP'sche Base wurde nach dem von diesem angegebenen Verfahren dargestellt, sorgfältig gereinigt und dann in das Chloroplatinat umgewandelt. Dieses Salz zeigte bei der Behandlung mit siedendem Wasser denselben Widerstand, wie das Chloroplatinat des vom Cinchonin derivierenden Chinolins. Der Vf. erachtet dieses Resultat als beweisend für die Identität beider. SKRAUP hat demnach in Wahrheit die Synthese des Chinolins realisiert.

Während die Chloroplatinate der Chinolinbasen durch ihre Stabilität bemerkenswert sind, ist dieses für die Chloroplatinate der Hydrochinolinbasen nicht der Fall. Diese Salze werden sehr leicht modifiziert, und in dieser Hinsicht besteht keine Differenz zwischen dem Chloroplatinat des Tetrahydrochinolins, das der Vf. in den Ölen des Cinchonins aufgefunden hat, und dem des Tetrahydrochinolins, welches durch direkte Hydrogenation entsteht (WISCHNEGRADSKY). Was die Chloroplatinate dieser beiden Basen betrifft, so zersetzen sie sich freiwillig und stellen sich durch dieses Verhalten den Chlorauraten der Dihydropyridinbasen nahe.

GAUTIER und ETARD haben ein Dihydrocollidin,  $C_8H_{13}N$ , aus den Ptomainen isoliert, welche bei der Fäulnis der Eiweißkörper entstehen; sie beschreiben das Chloraurat dieser Base als ein wenig beständiges Salz (82. 314). Obwohl die Analysen der Base eher zur Formel eines Collidins,  $C_8H_{11}N$ , passen, so ist doch die Unbeständigkeit des fraglichen Chloraurates ein Beweis zu gunsten der von den genannten Chemikern angenommenen Formeln, nämlich die eines Dihydropyridins.

Aus allem diesen ergibt sich, daß die ANDERSON'sche Reaktion charakteristisch für die Pyridinbasen ist; sie unterscheidet genau die Pyridinchloroplatinate von den Chinolinchloroplatinaten, stellt einen wichtigen Unterschied zwischen den Basen der Pyridin- und

Chinolinreihe und ihren Hydrüren fest und kann wichtige Anhaltspunkte beim Studium der isomeren Verhältnisse dieser Basen und ihrer Derivate liefern. Sie wird sich auch nicht weniger nützlich in allen den Fällen erweisen, in denen es sich um die Feststellung der Identität zweier Basen von gleicher Zusammensetzung, aber verschiedener Herkunft handelt. Endlich liefert diese Reaktion ein Mittel, verschiedene, sonst schwer zu reinigende Basen in einem für die Analyse geeigneten Zustande zu erhalten.

Der Vf. schlägt deshalb vor, derselben den Namen des Chemikers zu geben, der sie vor mehr als 20 Jahren entdeckt hat. (Bull. Par. 40. 271—76.)

**Oechsner de Koninck**, über die *Einwirkung der Pyridinbasen auf Alkyljodide*. Methyljodid verbindet sich energisch mit den Pyridinbasen, und die Schnelligkeit dieser Reaktion ist im allgemeinen so groß, daß es unmöglich ist, sie zur Unterscheidung dieser Basen zu benutzen. Aber sie kann zu einem Vorlesungsversuche dienen. Man mischt 4 g  $\beta$ -Collidin und 4,8 g Methyljodid (d. i. die theoretische Menge, welche zur Bildung der Verbindung  $C_8H_{11}N.CH_3J$  nötig ist). Nach 45 Sekunden tritt stärkere Erhitzung ein und nach einer Minute eine kleine Explosion, welche von lebhaftem Sieden der Masse unter Bildung einer dicken Flüssigkeit begleitet ist. Nach zwei Minuten erscheinen kleine Krystalle, welche rasch die ganze Masse durchsetzen, nach drei bis vier Minuten ist alles zu weißen strahlenförmigen Krystallen erstarrt.

Mit Äthyljodid ist die Reaktion langsamer, und wenn man die Geschwindigkeiten in der Verbindung dieses Äthers mit den Pyridinbasen bei gewöhnlicher Temperatur vergleicht, gelangt man zu folgenden Schlüssen:

1. Die Pyridinbasen, welche vom Cinchonin und Brucin abstammen, zeichnen sich durch die Raschheit der Energie, mit der sie sich mit Äthyljodid verbinden, aus.

2. Die Pyridinbasen des Steinkohlenteers verbinden sich viel weniger rasch mit Äthyljodid.

3. Die Pyridinbasen des DIPPEL'schen Öles verbinden sich am wenigsten rasch.

ANDERSON hat schon dieses letztere Faktum beobachtet. Nach ihm muß man mehrere Tage warten oder bis 100° erhitzen, damit innerhalb eines Gemenges von Äthyljodid und einer Base des DIPPEL'schen Öles die Verbindung sich vollziehe. Der Vf. hat die Versuche von ANDERSON mit Pyridin wiederholt und etwas abweichende Resultate erhalten, wahrscheinlich weil er mit einer reineren Base arbeitete.

Um die Versuche soviel wie möglich untereinander vergleichbar zu machen, verfuhr der Vf. folgendermaßen:

Ein gleiches Gewicht jeder Base wurde mit der zur Bildung des entsprechenden Jodäthylates theoretisch nötigen Menge Äthyljodid vermischt und die verschiedenen Gemenge in Probirröhrchen von gleichem Durchmesser gebracht. Die Basen, sowie das Äthyljodid waren vollständig rein. Hierbei beobachtet man folgende Erscheinung: Zuerst trübt sich das Gemenge, dann wird es heiß; von diesem Momente an sieht man die Bildung von öligen Tröpfchen beginnen, welche mitunter von einem krystallinischen Absatze begleitet sind. Schließlich erhitzt sich die Masse hinreichend stark, um ins Sieden zu kommen, und erstarrt zuletzt zu weißen strahlenförmigen Krystallen. Einige der so gebildeten Jodäthylate bleiben lange Zeit in überschmolzenem Zustande, so z. B. das Jodäthylat des Pikolins aus Steinkohlenteer, welches nach mehreren Tagen krystallisiert.

In der Teerreihe verbindet sich das Pyridin rascher mit Äthyljodid, als Pikolin. Mischt man 4 g Pyridin mit 7,9 g  $C_2H_5J$ , so ist die Verbindung nach zwei Stunden vollendet. Unter den gleichen Bedingungen dauert es 3—4 Tage, ehe 4 g Pikolin sich mit 6,7 g  $C_2H_5J$  vollständig verbinden. Da das Pikolin eine monosubstituierte Pyridinbase ist, so ist es nicht überraschend, daß es sich weniger rasch mit Äthyljodid verbindet, als das Pyridin. Diese Beobachtung hat ihre Bedeutung, wenn man sie mit der Energie und Schnelligkeit vergleicht, mit der sich die Basen des Cinchonins und Brucins mit den Alkyljodiden verbinden. Folgende Versuche wurden mit di- oder trisubstituiertem Pyridin ausgeführt.

1. 4 g  $\beta$ -Lutidin (nicht gereinigt) und 5,8 g  $C_2H_5J$ : die Verbindung war nach sieben Stunden vollendet.

2. 4 g reines  $\beta$ -Lutidin und 5,8 g  $C_2H_5J$ : die Verbindung war nach vier Stunden vollendet.

3. 4 g  $\alpha$ -Collidin (nicht gereinigt) und 5,2 g  $C_2H_5J$ : die Verbindung war nach 50 Minuten vollendet.

4. Derselbe Versuch mit 4 g  $\beta$ -Collidin (nicht gereinigt): die Verbindung war nach 40 Minuten vollendet.

5. Derselbe Versuch mit nur sehr reiner Base: die Verbindung war nach 25 Minuten vollendet.

6. 4 g reines Pikolin (aus Steinkohlenteer) und 6,7 g  $C_2H_5J$ : die Verbindung war nach 50 Stunden vollendet.

7. Der gleiche Versuch mit reinem Pyridin (aus reinem Steinkohlenteer): die Verbindung war nach sechs Stunden vollendet.

Bei allen diesen Versuchen sind die Verbindungsgeschwindigkeiten der Basen des Cinchonins denen der Brucinbasen gleich. Die Identität der Basen beider Reihen ist deshalb sehr wahrscheinlich.

Diese Resultate veranlassen den Vf. zu einer Vergleichung der Verbindungsgeschwindigkeiten zwischen Methyljodid einerseits und andererseits dem Chinolin aus Cinchonin und der Base von SKRAUP. 4 g jeder dieser Basen (vollkommen rein) wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit 4,4 g Methyljodid gemischt. Die Verbindung war bei beiden zu gleicher Zeit, nämlich nach 6 Minuten vollendet. Der Vf. konnte nur einen Unterschied beobachten: das Jodmethylat des Chinolins vom Cinchonin blieb einige Minuten lang überschmolzen, während das der SKRAUP'schen Base sofort krystallisierte. Der Vf. erblickt hierin einen neuen Beweis für die Identität beider Chinoline. (Bull. Par. 39. 276—79.)

**J. Uffelmann**, Über den Nachweis des Zusatzes kleiner Mengen Wassers zur Milch. 350 ccm Milch werden mit verdünnter Essigsäure bis zur völligen Ausfällung des Caseins versetzt und filtriert. Das Filtrat benutzt man zum Nachweise von *Ammoniak*, *salpetriger Säure* und *Salpetersäure*, welche sich im Brunnenwasser fast immer, in der Milch gar nicht vorfinden. Den Ammoniak darin aufzufinden, werden 100 ccm des Filtrates mit drei Tropfen Salzsäure bis zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten filtriert. Zu 50 ccm des neu erhaltenen Filtrates setzt man ein wenig reine Kalilauge bis zur ganz schwachen Alkalisierung, filtriert, destilliert und prüft das Destillat mit NESSLER's Reagens. Zu dem Reste, 50 ccm, fügt man Natriumhydrat- und Natriumcarbonatlösung, filtriert, läßt absetzen und prüft die abgegossene klare Flüssigkeit auf Ammoniak. Der Rest des ursprünglichen Filtrates (ca. 150 ccm), das nach dem Essigsäurezusatz erhalten wurde, kocht man und filtriert aufs neue. Von dem alsdann gewonnenen Filtrate nimmt man 60 ccm und untersucht die eine Hälfte mit Diamidobenzol, die andere Hälfte mit Zinkjodidstärkekleister auf Nitrite. Den nunmehr noch verbleibenden Rest (etwa 90 ccm) benutzt man zur Untersuchung auf Nitrate.

Dazu bedient man sich des Diphenylamins, von dem ein wenig in einer kleinen Porzellanschale in  $1\frac{1}{2}$  ccm konzentrierter, absolut reiner Schwefelsäure gelöst wird. Zur Lösung fügt man zunächst wenige Tropfen des nicht eingedampften Filtrates. Tritt eine Blaufärbung nicht ein, so dampft man im Wasserbade auf etwa 30 ccm ein, filtriert noch einmal und untersucht aufs neue mit Diphenylamin. Ergiebt sich auch jetzt noch kein positives Resultat (Blaufärbung), so dampft man auf ca. 12 ccm, filtriert und prüft in der angegebenen Weise zum dritten Male. Man kann dann eventuell auch noch weiter eindampfen, bis auf etwa 9 ccm, und noch einmal untersuchen. Bleibt auch jetzt, selbst nach einiger Zeit, die Blaufärbung aus, so kann man mit Sicherheit behaupten, daß, wenn überhaupt der Milch Wasser beigemischt wurde, dies nur in verschwindend geringer Menge stattfand, oder daß das Wasser ganz, resp. nahezu ganz frei von Nitraten war. Es ist bei der Eindampfung des Filtrates darauf zu achten, daß sie nicht zu weit gehen darf, sonst entsteht beim Zusammenfließenlassen des Filtrates zur Diphenylschwefelsäure ziemlich starke Trübung und vor allem gelbbraunliche Färbung, innerhalb deren etwaige schwache Blaufärbung oft schwer in die Augen fällt oder ganz verschwindet. Obwohl die bei der Diphenylaminprobe entstehende Bläuung auch von Nitraten herrühren kann, so wird ihr Wert für den in Rede stehenden Zweck nicht vermindert, denn das Eintreten dieser Färbung giebt einen Wasserzusatz sicher an. Die beschriebenen Reaktionen gestatten noch die minimalsten Mengen von Ammoniak, Nitriten und Nitraten zu entdecken. Natürlich ist nur das *positive* Resultat der Untersuchung auf diese drei Verbindungen für den erfolgten Wasserzusatz, der *negative* keineswegs für den Nichtzusatz von Wasser beweisend. (Deutsche Vierteljahrsh. f. öffentl. Gesundh.-Pfle. 15. 663—71. Rostock.) P.

**Rud. Sendtner**, Über den Gehalt verschiedener Buttersorten an flüchtigen Fettsäuren. Auf grund seiner Untersuchungen, welche nach der von MEISSL angegebenen Methode (79. 586) ausgeführt wurden, sieht sich Vf. genötigt, den unteren Grenzwert im Verbräuche an  $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge tiefer zu setzen, als bisher angenommen war. Vorläufig müssen 24 ccm Natronlauge für reine Butter noch als normal gelten und wäre bei einem Verbräuche von 23—23,5 ccm davon die Butter ohne weiteres nicht zu beanstanden. Von 100 untersuchten Fetten waren 55 unzweifelhaft reine Butter, welche im Maximum 32,8, im Minimum 24,0, im Mittel 27,8  $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge erforderten. Vf. warnt vor Anwendung der zur Berechnung der Quantität der zugesetzten Fette angegebenen Formeln. Eine Durchschnittsformel, wie REICHERT und MEISSL gaben, hat nach den neuerdings gemachten Erfahrungen ebenso wenig Wert, als die von HEHNER vorgeschlagene Formel. Nach der MEISSL'schen Methode weichen die Resultate, welche dieselbe



Buttersorte giebt, im schlimmsten Falle nur um 0,4 ccm voneinander ab. (Arch. für Hyg. 1. 137—42.) P.

**Prospero Ferrari**, Über die *Sicherheit der Berthelot-Fleurieur'schen Methode zur Bestimmung des Weinsteines und der Weinsäure*. In einem Aufsätze (82. 522), welcher von der Bestimmung des Weinsteines und der Weinsäure in den Weinen handelt, bemerkt CARL AMTHOR, daß die Methode von BERTHELOT und FLEURIEUR nicht zu guten Resultaten führe. Vf. teilt die Ansicht des genannten Vf's. über die geringe Genauigkeit der Ergebnisse, zu welchen man mit dieser Methode gelangt, muß jedoch einen Vorbehalt zu der Äußerung machen, welche der Autor des zitierten Aufsatzes nach vorgenommener Prüfung der Ergebnisse seiner Methode mit Beziehung auf gegipste Weine macht. Jene Äußerung lautet: „Gegipste Weine enthalten saures schwefelsaures Kali; dieses wird schon bei der Bestimmung des Weinsteines durch die Alkoholäthermischung teilweise mitgefällt und als Weinstein titriert.“ Hierzu bemerkt Vf., daß er nach zahlreichen Experimenten, die er anlässlich eines besonderen Studiums über die Aufschung einer Methode zur Bestimmung der freien Schwefelsäure in den Weinen ausgeführt hat, feststellen konnte, daß in der Mischung von gleichen Volumen Weingeist und Äther sich aus Lösungen sauren schwefelsauren Kalis nur die neutralen Schwefelsäureverbindungen, welche genau die Hälfte der  $\text{SO}_2$  der sauren Schwefelverbindungen enthalten, niederschlagen, und daß in der Flüssigkeit die andere Hälfte der  $\text{SO}_2$  als Schwefelsäure bleibt. Deshalb bestehen die Ursachen des Irrtums der oben erwähnten Methode für die Bestimmung des Weinsteines nicht in der Titration eines Teiles sauren schwefelsauren Kalis als Weinstein, wohl aber eher in dem nicht vollständigen Niederschlage und der genauen Absonderung dieses letzteren durch Alkoholäthermischung. (Landw. Vers.-Stat. 29. 353—54.)

**Edwin Johanson**, Zur *Gerbstoffbestimmung*. Versetzt man eine sehr verdünnte Tanninlösung mit Leimabkochung, so entsteht keine Trübung oder Fällung, und je nach der Verdünnung bemerkt man erst nach längerem Stehen schwache Opaleszenz und Trübung. Ist die Tanninlösung weniger verdünnt, so entsteht die Trübung sofort und beim längeren Stehen auch wohl Fällung, aber bei der Filtration geht die Flüssigkeit trübe durchs Papier und erschwert die Beobachtung des Sättigungspunktes oder läßt diese überhaupt ganz illusorisch werden. Auf dem Verhalten konzentrierterer Gerbstofflösungen zu Leim hatte FEHLING (1853) eine quantitative Bestimmungsmethode des Gerbstoffes begründet, und früher schon hatte WEHLER die genannte Reaktion zur Bestimmung ausgenutzt, bei der Gallussäure nicht oder nur bei Gegenwart von Dextrin mitgefällt wird. MÜLLER (Pol. J. 151. 69) hatte aber an dieser Bestimmungsmethode den Fehler zu rügen, daß nicht aller Gerbstoff gefällt werde, und keine Klarheit des Filtrates zu erzielen sei, wenn man nicht der Flüssigkeit Alaun zusetze, von dem er den vierten Teil des Gewichtes des Leimes mit letzterem zusammen in Lösung bringt. Der von MÜLLER benutzte Knochenleim wurde von LIPOWIZ durch Hausenblase ersetzt, die insofern den Vorzug verdient, als bei gefärbten Dekokten die Endreaktion leichter zu beobachten ist. HALLWACHS filtrierte die Leim-Gerbstofflösung, was sehr langsam von statten geht und die Bestimmung sehr verzögert, welchem Übelstande FEHLING dadurch vorzubeugen suchte, daß er die Flüssigkeit durch dichte Leinwand in ein Glasrohr sog., wodurch aber keineswegs dem Zwecke entsprochen wird. SCHULZE (Pol. J. 182. 155) wandte dieselbe Reaktion unter Zusatz von Salzen an, die vollständige Ausfällung des Gerbstoffes bedingen und klare Filtration zulassen sollten, und fand als bestes Mittel für diesen Zweck Salmiak. Seine Flüssigkeiten stellte er sich her, indem er 10 g getrockneten Gerbstoffes in konzentrierter Salmiaksolution auflöste und durch weiteren Zusatz derselben auf ein Liter brachte, andererseits aber 10 g weißen Leim in konzentrierter Salmiaksolution löste und durch letztere gleichfalls auf ein Liter brachte. Die Bestimmung führte er unter Zusatz von Sand oder Glaspulver aus und fand, daß gegen Ende der Operation rascher vollkommene Klärung eintritt. LEHMANN (Pharm. Ztschr. f. Rußland, 20. 321) gelangte nach dieser Methode zu sehr gut übereinstimmenden Resultaten und empfiehlt sie als sehr brauchbar. Er versetzt den filtrierten gerbstoffhaltigen Auszug mit dem gleichen Volum kalt gesättigter Salmiaklösung und löst Gelatine im Verhältnisse von 1:100 gleichfalls in Salmiaksolution. Die Flüssigkeit vom Sedimente saugt er durch Filtrierpapier in ein enges Glasrohr und prüft in der so gewonnenen Lösung auf weiteren Gerbstoffgehalt. Die Methode von SCHULZE wurde auch von SALZER (Ztschr. f. anal. Chem. 7. 70) als sehr wertvoll hingestellt, nur will er die Salmiaklösung nicht völlig konzentriert angewandt wissen und stimmt darin mit der später gemachten Mitteilung LEHMANN'S überein, der seine Gerbstofflösung nur mit dem gleichen Volum Salmiaksolution mischte.

Beim Mischen von Tanninlösung in solcher Verdünnung, daß Leim noch keinen Niederschlag erzeugte, erhielt Vf. durch Zusatz höchst minimaler Mengen von Chromsulfatlösung sofort starke Trübung und spätere Fällung. Dieses war in noch weit höherem

Masse der Fall, als Vf. die Lösungen nach der Methode von SCHULZE mittels Salmiak-solution anfertigte und zur Leimlösung nur einige Tropfen Chromsulfatsolution (1:25 Wasser) hinzugab. Statt des Chromsulfates kann man auch Chromalaun benutzen. Ohne Anwendung von Salmiak ist das Filtrat vom Chromsulfat-Leim-Niederschlag auch nicht leicht und rasch zu filtrieren, und das Filtrat ist trübe, wenngleich es durch mehrmaliges Zurückgießen aufs Filter klar zu erhalten ist. Bei Anwendung des Chromsalzes und Ammoniumchlorides ballt der Niederschlag sofort leicht zusammen und setzt sich kompakt zu Boden, so daß die überstehende Flüssigkeit rasch filtriert und auf weiteren Gehalt durch Zugabe von Leimlösung geprüft werden kann. Bei dieser Art der Ausführung liegen zwei Vorteile klar auf der Hand, erstens die größere Empfindlichkeit der Reaktion und zweitens das Klargewinnen des Filtrates bei ermöglichter rascherer Filtration.

Zur Ausführung der Analyse schlägt Vf. den von LEHMANN angegebenen Weg mit geringen Modifikationen in folgender Weise vor:

Eine gewisse Quantität der zu untersuchenden Substanz mit einem annähernden Gehalte von 0,2—0,6 g. Gerbstoff extrahiert man wiederholt mit heißem Wasser, bringt die vereinigten Auszüge nebst der Substanz nach dem Erkalten auf 100—200 ccm, filtriert davon für jeden Versuch 10 oder 20 cm ab, versetzt mit dem gleichen Volum kalt gesättigter Salmiaklösung und läßt die Chromsalz-Leimlösung aus einer in  $\frac{1}{10}$  cm geteilten Bürette zufließen. Die Leimlösung fertigt man aus 1 g Leim (Gelatine) in 100 cm kalt gesättigter Salmiaklösung unter Erwärmen an, versetzt mit ca. 5—8 oder nach Bedürfnis mehr Tropfen Chromsulfatlösung (1:25), läßt erkalten und ersetzt etwa verdunstetes Wasser bis zur 100 cm-Marke. Zur Prüfung, ob noch Gerbstoff in der Lösung vorhanden, filtriert man kleine Mengen in zwei gleich weite Reagensgläser, versetzt den Inhalt des einen Glases mit einem Tropfen der Leimlösung und beobachtet, ob dieser noch Fällung oder Trübung erzeugt, indem man beide Gläser neben einander gegen ein Stück schwarzen Glanzpapiers hält und sich bald gegen das Licht, bald von demselben abwendet. Auf solche Weise läßt sich die geringste Trübung scharf erkennen, bei deren Eintritt man den Inhalt beider Gläsern, wie auch das Abpülwasser beider sehr kleiner Filter zur Gerbstofflösung zurückgiebt und in der Bestimmung fortfährt. Hat man bei der ersten Prüfung annähernd die erforderliche Leimmenge festgestellt, so läßt man beim zweiten Versuche dreist die nahekommende Menge Reagens zulaufen und führt den Versuch wie vorhin zu Ende.

Pflanzensäuren scheinen den Versuch etwas zu stören, wenigstens liefs eine Probe, mit verhältnismäßig reichlich Essigsäure versetzt, den Niederschlag allerdings unbehindert fallen, nur waren die Flocken kleiner als ohne Säurezusatz, sie wurden aber sofort kompakt, als der Säureüberschuß neutralisiert worden. Bei der Filtration der mit Säure versetzten Lösung, wie auch der nach dem Zusatz des Reagens neutralisierten, waren die zuerst durchlaufenden Tropfen trübe, bald aber ging das Filtrat vollkommen klar durch. Diese Versuche, mit Weinsäure wiederholt, führten zu demselben Resultate. Es scheint daher geraten, die zu prüfende Lösung vorerst, wenigstens teilweise, zu neutralisieren, falls freie Säuren oder saure Salze neben dem Gerbstoffe vorhanden sein sollten. Das Chromsulfat selbst giebt mit Gerbstofflösung in der anzuwendenden Verdünnung keine sichtbare Fällung, und der dadurch etwa entstehende Fehler ist bei der geringen Verwendung des Salzes, so klein, daß er gegenüber der Verschärfung der Reaktion kaum in Betracht kommen kann. Auch die mehr oder weniger geringe Trübung der Leimlösung erfährt durch das Chromsalz keine Verstärkung.

Die Versuche wurden mit Gallusgerbsäure und Eichenrindenabkochung ausgeführt; beim Kaffeeauszuge trat überhaupt keine auffällige Reaktion ein, geschweige denn eine zur quantitativen Bestimmung verwertbare Fällung. Es war auch gleichgültig, ob aus dem Kaffeeauszuge die Pektinstoffe zuerst durch Alkohol gefällt, letzterer durch Erwärmen vertrieben, oder ob der Salmiak ganz fortgelassen war oder nicht, stets entstand nur schwache Trübung. Auf diese Eigenschaft des Kaffeegerbstoffes hatte schon GÜNTHER in seiner „Beurteilung der analytischen Methoden, welche zur Bestimmung des in Catechu, Ratanhia, Kino und einigen anderen gebräuchlichen Drogen vorhandenen Gerbstoffes zur Verfügung stehen“ (1870) aufmerksam gemacht. In dieser kritischen Arbeit weist GÜNTHER an der Hand zahlreicher Versuche nach, daß die bekannten Bestimmungsmethoden des Gerbstoffes nicht allgemein (d. h. nicht jede derselben für alle Gerbstoffe) angewandt werden können, und so wäre es denn auch hier wünschenswert, daß die angegebene modifizierte Methode SCHULZE's in ausgedehnteren Versuchen zwecks erweiterter Verwendbarkeit geprüft würde. (Pharm. Zschr. f. Rfsl. 22. 577—81.)

**Karl Zulkowsky**, *Optische Prüfung eines Gemisches von Rohr- und Invertzucker*. Die Menge beider Zuckerarten läßt sich bekanntlich auch durch Polymerisation ermitteln, wenn außer diesen keine andere, optisch aktive Substanz vorhanden ist. Leider enthalten die verschiedenen Roh- und Fabrikprodukte der Zuckerindustrie noch andere, optisch

aktive Stoffe, so daß die optische Methode dormalen fast ganz außer Gebrauch gekommen ist. Aber auch, wenn diese fehlen sollten, eignet sie sich nur in solchen Fällen, wo der Invertzuckergehalt bedeutender ist, weil die spezifische Drehkraft dieses Zuckers so klein ist, daß die unvermeidlichen Beobachtungsfehler erhebliche Unterschiede herbeiführen. In neuester Zeit haben REICHARDT und BITTMANN diese optische Inversionsmethode empfohlen und zwar speziell für die Bestimmung des Rohrzuckers in weniger reinen Fabrikprodukten, welche nach ihren Angaben ein stark rechtsdrehendes Kohlenhydrat enthalten, durch welches die Zuverlässigkeit der gewöhnlichen Polarisationsmethode stark getrübt wird.

Sie führen unter anderem auch die interessante Thatsache an, daß Bleiessig auf die Drehung invertierter Zuckerlösungen einen ganz eminenten Einfluß ausübe, so daß niemals ein Inversionsversuch mit reinen Zuckerlösungen zu einem richtigen Resultate führte, ja zum Teil unglaubliche Zahlen gab, wenn nicht die Anwendung von Bleiessig bei der Klärung ausgeschlossen war.

Diese beiden Autoren geben folgende Regel für die Untersuchung unreiner Fabrikprodukte (Füllmassen, Melassen) an:

Man wiegt die für das Saccharimeter bestimmte Normalmenge von dem betreffenden Zuckerprodukte ab und löst zu 100 ccm auf, nimmt mit der Pipette vorsichtig 50 ccm der Flüssigkeit ab, giebt dieselbe in ein 50 ccm-Kölbchen, klärt mit Bleiessig, Tannin etc. und polarisiert. Zu den im 100 ccm-Kölbchen zurückgebliebenen 50 ccm Flüssigkeit giebt man 5 ccm konzentrierte reine Salzsäure, schüttelt um und stellt das Kölbchen in ein Wasserbad, welches auf einer Temperatur von 67–70° C. erhalten wird. Nachdem sich das Kölbchen 15 Minuten im Wasserbade befunden, wird auf 100 ccm verdünnt und durch fließendes kaltes Wasser bis auf diejenige Temperatur abgekühlt, welche der Operationsraum zeigt. Es ist hierbei der Gebrauch von Normalthermometern vorausgesetzt. Hierauf werden nach Bedürfnis ca. 0,5 bis 1,0 g fein gepulverter Knochenkohle beigegeben, tüchtig umgeschüttelt und durch ein doppeltes Filter filtriert. Das Filtrat wird unter Berücksichtigung der Temperatur, welche der des Operationsraumes möglichst nahe kommen muß, polarisiert und die abgelesenen Grade nach der CLERGET'schen Formel in Rechnung gezogen. Die CLERGET'sche Formel für die Berechnung der prozentischen Zuckermenge lautet bekanntlich:

$$R = \frac{10 (D + D')}{144 - 0,5 t}$$

sie gilt für die SOLEIL'sche und VENTZKE'sche Saccharimeter und für eine Einwage von 16,35 g, resp. 26,048 g Substanz.  $D$  bedeutet die Drehung vor und  $D'$  die Drehung nach der Inversion,  $t$  die Temperatur der invertierten Lösung während der Polarisation.

Diese Formel ist grundsätzlich unrichtig, wenn das fragliche Produkt größere Mengen Invertzucker enthält, da die Temperatur in diesem Falle ebenso gut vor als nach der Inversion berücksichtigt werden muß.

Nachdem die optische Inversionsmethode dormalen häufiger angewendet werden dürfte, um die Saccharose genauer zu bestimmen, und weil es ja überhaupt nicht zulässig ist, ohne zwingende Gründe unrichtige Formeln zu gebrauchen, so erscheint es nicht unwichtig, auf diesen Gegenstand aufmerksam zu machen und für die Berechnung des Rohrzucker und event. des Invertzuckers andere Formeln abzuleiten, welche obiger Forderung Rechnung tragen.

Es sei:

$D$  die Drehung der Zuckerlösung vor der Inversion,

$t$  deren Temperatur in Graden CELSIUS,

$D'$  die infolge der Verdünnung korrigierte Linksdrehung der invertierten Lösung,

$t'$  deren Temperatur,

$S$  die Menge Saccharose in 100 ccm Lösung des fraglichen Produktes,

$s$  die Menge Saccharose in 100 ccm Lösung, welche einem Saccharimetergrade entspricht,

$I$  die Menge Invertzucker in 100 ccm Lösung des fraglichen Produktes,

$i$  die Menge Invertzucker in 100 ccm Lösung, welche einem Saccharimetergrade bei der Temperatur  $t$  entspricht,

$i'$  die Menge Invertzucker in 100 ccm Lösung, welche einem Saccharimetergrade bei der Temperatur  $t'$  entspricht.

So ist:

$$D = \frac{S}{s} - \frac{I}{i}.$$

Nachdem aus 1 Tl. Saccharose 1,053 Tle. Invertzucker entstehen, so ist ferner:

$$D' = \frac{1,053 S + 1}{i_1}$$

Sucht man aus beiden Gleichungen die beiden Unbekannten  $S$  und  $I$ , so findet man:

$$\text{I. } S \text{ Gramm} = \frac{s(iD + i_1 D')}{i + 1,053 s},$$

$$\text{II. } I \text{ Gramm} = i_1 D' - 1,053 S.$$

Benutzt man den SOLEIL'schen Apparat und wiegt 16,35 g ein, so ist (weil  $s = 0,1635$ ) der Prozentgehalt:

$$\text{III. } S \text{ p. c.} = \frac{iD + i_1 D'}{i + 0,1721} \text{ für Saccharose,}$$

$$\text{IV. } I \text{ p. c.} = \frac{100(i_1 D' - 1,053 S)}{16,35} \text{ für Invertzucker.}$$

Benutzt man den VENTZKE'schen oder den Halbschatten-Apparat und wiegt 26,048 g ein, so ist (weil  $s = 0,26048$ ) der Prozentgehalt:

$$\text{V. } S \text{ p. c.} = \frac{iD + i_1 D'}{i + 0,2745} \text{ für Saccharose,}$$

$$\text{VI. } I \text{ p. c.} = \frac{100(i_1 D' - 1,053 S)}{26,048} \text{ für Invertzucker.}$$

Benutzt man den WILD'schen Apparat, wiegt 25,093 g ein und benutzt die Gradskala, so ist (weil  $s = 0,7528$ ) der Prozentgehalt:

$$\text{VII. } S \text{ p. c.} = \frac{3(iD + i_1 D')}{i + 0,7927} \text{ für Saccharose,}$$

$$\text{VIII. } I \text{ p. c.} = \frac{100(i_1 D' - 1,053 S)}{25,096} \text{ für Invertzucker.}$$

Die Werte von  $i$  und  $i_1$  für verschiedene Temperaturen ergeben sich einfach daraus, daß nach den Beobachtungen TUCHSCHMIED's 17,21 g Invertzucker, welcher aus 16,35 g Saccharose entstand, zu 100 ccm gelöst, eine optische Wirkung von  $-(44,16 - 0,506 t)^\circ$  SOLEIL ausübt. Auf Grund dieser Beobachtung findet man durch Rechnung für die übrigen Saccharimeter folgende Relationen:

27,45 g Invertzucker, entstanden aus 26,048 g Saccharose, polarisieren  $-(44,16 - 0,506 t)$  Grade VENTZKE.

79,27 g Invertzucker, entstanden aus 75,28 g Saccharose, polarisieren  $-(44,16 - 0,506 t)$  Grade WILD.

Aus diesen Verhältniszahlen läßt sich berechnen, welche Invertzuckermengen  $1^\circ$  dieser drei Saccharimeter für die Temperatur von  $15$  bis  $22^\circ$  anzeigt, und sind dieselben in nachstehender Tabelle zur Benutzung für obige Formeln enthalten:

| Beobachtungstemperatur in Graden CELS. | Gramme Invertzucker, welche in 100 ccm Lösung enthalten sind, bei der optischen Wirkung von |                   |                |
|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|----------------|
|                                        | $1^\circ$ SOLEIL                                                                            | $1^\circ$ VENTZKE | $1^\circ$ WILD |
| 15                                     | 0,4706                                                                                      | 0,7506            | 2,1676         |
| 16                                     | 0,4742                                                                                      | 0,7612            | 2,1983         |
| 17                                     | 0,4839                                                                                      | 0,7719            | 2,2292         |
| 17,5                                   | 0,4875                                                                                      | 0,7776            | 2,2456         |
| 18                                     | 0,4910                                                                                      | 0,7832            | 2,2616         |
| 19                                     | 0,4981                                                                                      | 0,7945            | 2,2944         |
| 20                                     | 0,5056                                                                                      | 0,8064            | 2,3287         |
| 21                                     | 0,5133                                                                                      | 0,8187            | 2,3642         |
| 22                                     | 0,5210                                                                                      | 0,8311            | 2,3992         |

**Karl Zulkowsky**, *Zur Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker.* (Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Zuck.-Ind. **20**. 759—65.)

**C. Bischoff**, *Ermittelung der Oxalsäure bei Vergiftungen.* (Rep. anal. Chem. **3**. 308—10.)

## 8. Technische Chemie.

**G. Lunge und P. Naef**, *Über Chlorkalk und demselben analoge Körper.* (Lieb. Ann. **219**. 129—60; C.-Bl. 1883. 635.)

**K. Kraut**, *Über Chlorkalk und Chlorthion.* Der Vf. zeigt, daß alle die Vorwürfe, welche LUNGE (vergl. LUNGE und NAEF, S. 635) gegen seine Arbeit erhebt, unberechtigt, daß seine Versuche fehlerhaft und die aus ihnen gezogenen Schlüsse widersinnig sind. Zum Schluss legt er seine Ansicht über den Chlorkalk folgendermaßen dar. Er bezeichnet als Chlorkalk das durch Einwirkung von vier Atomen Chlor auf drei Mol. Kalkhydrat ohne Austritt eines anderen Körpers erzeugte Produkt und hält dasselbe für ein Gemenge von gleichen Molekülen Chlorcalcium und unterchlorigsaurem Kalk. Das dritte Mol. Kalk ist mit einem dieser beiden Salze zu einem basischen Salze verbunden, und in dieser Bildung des basischen Salzes liegt der Grund, weshalb nicht sechs, sondern nur vier Atome Chlor auf drei Mol. Kalkhydrat wirken. Die drei Mol. Wasser gehören zum Chlorkalk, können aber vielleicht teilweise ohne Zerstörung der bleichenden Verbindung entfernt werden. Bei mehr Wasser beginnt eine Zersetzung des basischen Salzes in Kalkhydrat und Chlorcalcium oder unterchlorigsauren Kalk, das abgeschiedene Kalkhydrat wird fähig, wieder Chlor aufzunehmen, bis endlich bei genügendem Wassergehalt dieselben Verhältnisse wie in wässriger Lösung eintreten. Die Annahme, daß Chlorcalcium und unterchlorigsaurer Kalk zu einem Doppelsalz vereinigt seien, ist durch die bisherigen Erfahrungen nicht begründet, noch weniger die Formel  $\text{Cl.Ca.O.Cl}$ , die nach verschiedenen Richtungen hin falsche Vorstellungen erzeugt. (Lieb. Ann. **221**. 108—24.)

**Sonnerat**, *Gehaltsbestimmung des Wasserstoffsuperoxydes.* In einen 30—40 ccm fassenden, in  $\frac{1}{10}$  ccm graduerten, einseitig offenen Cylinder bringt man 1 ccm von dem Wasserstoffsuperoxyde, ca. 15 ccm Wasser, 1—2 ccm Natronlauge und notiert sich genau das Volum; dann bringt man ca. 0,3 g Braunstein, in etwas Seidenpapier eingewickelt, hinein, verschließt rasch mit einem Gummipfropfen, verteilt durch leichtes Hin- und Herschwenken den Braunstein und stellt das zugekorkte Ende in Wasser, um sich zu überzeugen, daß von den reichlich entwickelten Gasblasen nichts entweicht. Nach Beendigung der Gasentwicklung, die ungefähr zehn Minuten dauert, öffnet man unter Wasser, wobei ein dem freigewordenen Volum Sauerstoff gleiches Volum Wasser austritt; die Differenz zwischen dem jetzigen Volum der Flüssigkeit und dem ursprünglichen in Kubikzentimetern ergibt den Volumgehalt an Wasserstoffsuperoxyd. Ganz genau ist die Untersuchung nur bei Berücksichtigung von Druck und Temperatur, resp. Reduktion auf 0° und 760 mm, für pharmazeutische Zwecke ist obige Genauigkeit jedoch genügend. Hat man so den Titer der Lösung gefunden, so verdünnt man auf einen Gehalt von ca. 6 Vol., bestimmt nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Färben mit Lackmus die Acidität mittels Barytwasser und notiert den Säuretiter. Vor der Dispensation fällt man die Schwefelsäure mit dem bekannten Volum Barytwasser, prüft das Filtrat auf Baryt, versetzt, wenn ein lösliches Sulfat eine Trübung erzeugte, mit zehn Tropfen zehnprozentiger Schwefelsäure pro Liter und wiederholt den Versuch nach dem Filtrieren, bis keine Barytreaktion mehr eintritt. Auf diese Art hat man das Mittel in der Hand, dem Arzte jederzeit ein Wasserstoffsuperoxyd von bestimmtem Gehalte und tadelloser Beschaffenheit liefern zu können, was weitere Versuche mit dem Körper in der Medizin nur fördern kann. (Pharm. Centralh. **24**. 330.)

**Hans Freiherr v. Jüptner**, *Methode zur Bestimmung der Silicierungsstufe von Schlacken.* (Österr. Ztschr. **31**. 492.)

**G. Lunge**, *Die Meersaline Giraud in Südfrankreich.* (Chem. Ind. 1883. 225; Pol. J. **249**. 517—23.)

**Franz Kupelwieser**, *Über die neueren Fabrikationsmethoden für Eisen und Stahl, sowie über die Qualitätseigenschaften und Erprobung dieser Materialien.* (Pol. J. **250**. 37—46.)

**C. Bischoff**, *Abnormer Gehalt von schwefliger Säure in französischen Süßweinen.* Der Vf. hat zwei französische Süßweine zur Untersuchung erhalten, welche einen so hohen Gehalt an schwefliger Säure besaßen, daß sie stark darnach rochen und schmeckten. (Rep. anal. Chem. **3**. 307—8.)

**Edwin Johanson**, *Zur Bestimmung des Alters der Biere.* (Pharm. Ztschr. f. Rußl. **22**. 473—79; 489—95 und 505—10.)

**Sell**, *Über Nahrungsmittel-Chemiker und Nahrungsmittel-Chemie.* Vortrag im Preuß.

Medizinalbeamten-Vereine zu Berlin am 28. Sept. gehalten. Wer sich die Aufgabe stellt, von einem Nahrungsmittel die abnorme Beschaffenheit nachzuweisen, muß zuerst die normale Beschaffenheit kennen. Die Chemie ist aber erst vor kurzer Zeit zu den für eine solche Untersuchung notwendigen Bedingungen gelangt, und zwar ging der Anstoß von LIEBIG aus, dem zahlreiche Schüler folgten. Aus dieser Zeit — den 40er Jahren — stammen die wichtigsten Analysen über die Bestandteile des Fleisches, Mehles, der Milch etc. Hiermit Hand in Hand ging schon das Bestreben, den Nachweis abnormer Beschaffenheit der Nahrungsmittel zu führen, Arbeiten, an welchen sich die Agrikulturchemiker und besonders auch hervorragende Analytiker beteiligten. Der Beweggrund zu diesen Arbeiten war meist in dem Bestreben zu suchen, auch auf diesem Gebiete die Wissenschaft zu fördern und nur selten der, vor Gericht als Experte gegen Nahrungsmittelfälschungen aufzutreten. Erst das Inkrafttreten des englischen (1875) und des deutschen (1879) Nahrungsmittelgesetzes lenkte die Aufmerksamkeit in hervorragendem Maße auf die Mißstände, welche beim Verkehr mit Nahrungsmitteln herrschten. Der Richter kann den Experten jetzt nicht mehr entbehren. Aber die Anforderungen an den letzteren sind keineswegs gering; derselbe muß nicht allein praktische und theoretische Kenntnisse auf dem Gebiete der reinen Chemie besitzen, sondern auch zahlreiche andere Gebiete der Naturwissenschaften beherrschen und mit den Handelsverhältnissen vertraut sein, um ein sachgemäßes Urteil abgeben zu können. Sein Gutachten muß klar und unanfechtbar sein. Diese Befähigung erfordert jahrelange Studien, die sich auf die verschiedenartigsten Gebiete zu erstrecken haben.

Die Frage, welchen Gang die Vorbildung des chemischen Experten zu nehmen habe, ist noch nicht geregelt. Die Hochschule giebt dem Nahrungsmittelchemiker zwar hinreichend Gelegenheit, sich die nötigen Grundlagen anzueignen, mehr aber bietet sie ihm nicht. Daher müssen, da sich auch die Dozenten allen Wünschen gegenüber, die auf die Nahrungsmitteluntersuchung bezug haben, ablehnend verhalten, die Nahrungsmittelchemiker ihre Ausbildung privatim betreiben. Haben sie eine zeitlang in den mangelhaft eingerichteten landwirtschaftlichen Laboratorien gearbeitet und nehmen sie nach Eidesablegung Aufträge von Privaten und Behörden an, so fehlt die Garantie für die Auftraggeber, daß das von ihm Gewünschte auch richtig und lege artis ausgeführt werde. *Eine solche Theorie kann nur durch ein abgelegtes theoretisches und praktisches Examen gewährleistet werden.* Nur dieses Examen kann Schutz gewähren gegenüber den Pseudochemikern ohne Befähigung und ohne Beruf, welche durch die Mangelhaftigkeit ihrer Leistungen nicht wenig dazu beigetragen haben, daß der Richter nicht selten darauf verzichtete, die Experten zu hören. Redner kritisiert den Apotheker und den Lehrer der Naturwissenschaften als Nahrungsmittelchemiker. Auch der erlangte Doktorgrad bildet nichts weiter, als den Abschluß der chemischen Studien überhaupt. Ja selbst die Koryphäen der Chemie sind nicht immer die kompetentesten Kritiker in Fragen der in Rede stehenden Art, sondern nur dann, wenn sie einen Teil ihrer Tätigkeit der Ausbildung ihres Wissens auf diesem Felde gewidmet haben. Darum geht der Richter nicht immer vor die rechte Schmiede, wenn er als Experten in Nahrungsmittelangelegenheiten einen berühmten Professor zu Rate zieht, der irgend eine wichtige Theorie zugänglich gemacht hat.

Der Nahrungsmittelchemiker muß sich auch hüten, über seine Kompetenzen hinauszugehen; er darf besonders nicht in dem Bekenntnisse gewisser Grenzen eine Schwäche erblicken und muß um so mehr Vertrauen in das als möglich Hingestellte setzen. Einen Punkt giebt es aber, über den auch die besonnensten Chemiker verschiedener Meinung sind, d. i. die Frage der Gesundheitsschädlichkeit einer Substanz. Der Chemiker kann wohl durch Zuhilfenahme der Toxikologie in dieser Frage sich die nötigen Kenntnisse für ein Gutachten verschaffen, aber es ist nicht seine Sache, sondern die des Arztes, solche Gutachten zu geben, weil dazu medizinische Kenntnisse nötig sind.

Es werden an den Nahrungsmittelchemiker mithin schwere Anforderungen gestellt, und es ist ihm daher zu gönnen, daß er sich ganz allein dem Dienste des öffentlichen Wohles widmet und unabhängig von den Privaten macht. (Auszug des Vortrages nach stenograph. Aufzeichnungen.) P.

**Rönneberg**, *Versuche über den Nährwert des Fleischmehles „Carne pura“*. Der mikroskopischen Untersuchung zufolge ist Carne pura weiter nichts als Muskelfleisch. Auch in seinem Stickstoff-, resp. Eiweißgehalte entspricht es einem nahezu vierfach konzentrierten, absolut mageren Muskelrindfleisch. Nach den von der Fabrik und dem Erfinder MEINERT veröffentlichten Analysen von KOENIG in Münster, STUTZER in Bonn u. a. enthält Carne pura 8,52 Wasser, 72,23 Stickstoffsubstanz, 5,02 Fett, 14,18 p. c. Salze. Der Salzgehalt des Fleischmehles ist zum Teil ein künstlicher, im Interesse der Konservierung hinzugesetzter Salze (deutsches Kochsalz). Durch Ernährungsversuche, welche Vf. an sich während zehn Wochen und an Kindern anstellte, hält derselbe Carne pura

für geeignet, bei Ernährung des Menschen das frische Fleisch zu ersetzen. Vf. stellt weitere Versuche über den physiologischen Wert des Präparates in Aussicht. (Deutsche Militärzeitschr. 12. 442—49. Oktober.) P.

**Himly**, Über die *Erhaltungssalze im allgemeinen und die des Dr. Oppermann im besonderen, in sozialökonomischer Beziehung*. 1. Erhaltungssalz. 2. Einfaches Erhaltungspulver. 3. Zweifaches Erhaltungspulver (Borsäurepräparate). 4. Präparierter Schwefel (3 Tle. Schwefelblumen und 1 Tl. Kalisalpeter). 5. Konserveäther (Salpeteräther mit 17 p. c. Borsäure in Alkohol). (Vortrag, geh. im naturwissenschaftl. Ver. in Kiel am 7. Mai 1883. Kiel, SCHMIDT und KLAUNIG.) P.

**J. von Ehrenwerth**, Über *Regenerierung der Hohofengase*. Nach dem Vf. unterscheiden sich die Gichtgase der Hohöfen von den Generatorgasen durch einen bedeutend geringeren Gehalt an Stickstoff (54—56 p. c. gegen 65—66 p. c.) und eine bedeutend größere Menge Kohlensäure. Bei Generatorgasen aus Mineralkohlen übersteigt das Verhältnis  $\text{CO}_2 : \text{CO}$  selten 0,3, beträgt aber bei Gichtgasen aus Holzkohlenöfen etwa 0,8 und bei solchen aus Koksöfen 0,50—0,70. Der geringe Stickstoffgehalt der Gichtgase ist die Folge der Vergasung eines Teiles des Brennstoffes durch den Sauerstoff der Erze, deren Bestandteile, Eisen und mehr oder weniger auch Mangan und Silicium, zu Metall reduziert werden, sowie des Austreibens von Kohlensäure aus Erzen und kalkigem Zuschlag. Der wechselnde größere Kohlensäuregehalt der Gichtgase hängt von mehreren Umständen ab, namentlich vom Ofengange, indem die Menge  $\text{CO}_2$  im Verhältnis zu  $\text{CO}$  um so geringer wird, je schlechter der Ofengang, und umgekehrt. Aber selbst dann, wenn bei normalem Ofengang die Gichtgase die größte Menge Kohlensäure enthalten, so daß  $\text{CO}_2 : \text{CO} = 0,50$  wird, so ist doch noch immer die zu  $\text{CO}$  vergaste Menge Kohlenstoff doppelt so groß als jene, welche vollkommen zu  $\text{CO}_2$  verbrennt.

Obgleich die Gichtgase ärmer an Stickstoff sind, als die Generatorgase, so bleiben sie dennoch an Temperaturwärme, absoluter Wärmemenge und an pyrometrischem Effekt bedeutend hinter letzteren zurück (gegen mittlere Steinkohlengase um etwa  $160^\circ$ , Holzkohlengase um  $307^\circ$  und gute Koksgase um  $237^\circ$ , während die Temperaturwärme beziehungsweise 75, 78 und 82 p. c. der Temperaturwärme der genannten Brennstoffe beträgt).

Wegen dieses geringeren Wertes verwendet man die Gichtgase in der Regel nur da, wo es keiner sehr hohen Temperaturen bedarf, wie zur Winderhitzung, zur Dampferzeugung, zum Rösten von Erzen u. s. w. Indes lassen sich auch die Gichtgase infolge ihres Kohlenoxydgasgehaltes zur Erzeugung höherer Temperaturen verwenden, wenn nur berücksichtigt wird, daß es, bei der hohen Entzündungstemperatur des Kohlenoxydgases, eines starkglühenden Verbrennungsraumes zum Fortbrennen bedarf. So verwendet man die durch einen Regenerator erhitzten Gichtgase auf einer oberitalienischen kleinen Hütte für den Puddel- und Schweißofenbetrieb. Bei Gasen, deren Verhältnis  $\text{CO}_2 : \text{CO} = 0,85$  ist, erfolgt unter diesen Umständen eine Temperatur von  $2600^\circ$ , welche aber durch Abkühlung infolge verschiedener Umstände (mangelhafte Erwärmung von Luft und Gas, Ausstrahlung von Wärme durch die Ofenwände, Schmelzen von Zustellungsmaterial, Einziehen von kalter Luft bei der Arbeitsthür, Arbeiten mit kalten Werkzeugen) auf  $1400\text{—}1500^\circ \text{C}$ . sinkt. Wird noch berücksichtigt, daß die Gichtgase in ihrer Qualität je nach Umständen ziemlich wechseln, so scheint es, als ob namentlich kohlenäurereichere Gichtgase zur Erzeugung höherer Temperaturen im allgemeinen nicht tauglich seien. Um diesen Mangel zu beseitigen und den Gehalt der Gase an  $\text{CO}$  zu erhöhen, bedarf es nur einer *Rückverbrennung* der  $\text{CO}_2$  durch Kohlenstoff zu  $\text{CO}$ , einer *Regeneration der Gase*. Dabei findet allerdings ein neuerlicher Wärmearaufwand statt. Um die so verschwundene Wärme zu ersetzen, könnte man die auf andere Weise (durch Ausstrahlung des Hohofens, die von Schlacke und Roheisen abgeführte Wärme u. s. w.) verlorengehende Wärme benutzen, es würde dieselbe jedoch für vorliegende Zwecke nicht ausreichen und auch nicht kontinuierlich zu erhalten sein; es muß deshalb zur Erreichung des Zweckes die fehlende Wärme durch eine neuerliche Verbrennung von festem Kohlenstoff mit warmer Luft beschafft werden. Es lassen sich dann Gase erzeugen, welche einen ausgezeichneten Brennstoff für die Flußstahlerzeugung in Siemensöfen und für den Betrieb von Martinöfen liefern. Wie der Vf. auf Grund wissenschaftlicher Erörterungen und unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Praxis darthut, kommen bei den angeführten Prozessen 1000 Calorien Wärme im Brennstoff auf 0,213 Kr. zu stehen, wenn sie mit guter Kohle erzeugt werden, dagegen aus überschüssigen regenerierten Gichtgasen nur auf 0,098 Kr., wonach die Brennstoffkosten, abgesehen von den Vorteilen der höheren Ofentemperatur, nur an 46 p. c. der derzeitigen betragen würden. Die Befuerung der sonst mit Gichtgasen gespeisten Eisenerzröstöfen und Winderhitzungsapparate könnte unbeschadet mit festem Brennmaterial oder Generatorgasen, der Winderhitzungsapparate auch durch regenerierte Gichtgase geschehen, welche eine weitgehende Regulierbarkeit der Windtemperatur gestatten. Eine solche ist die erste Bedingung für sichere und gleichmäßige Erfolge bei Bessemerwerken,

welche direkt vom Hohofen arbeiten, namentlich wenn derselbe in ihrer Qualität wechselnde Erze verschmelzen muß.

Behufs praktischer Durchführung der Regeneration der Gichtgase bedarfs nur eines (in der Quelle gezeichneten) schachtförmigen, mit Brennmaterial (guten Mineralkohlen, Koks, Holzkohlen) anzufüllenden Regenerators, oben mit einem möglichst gut passenden Gichtverschluß und mit Gasabzugöffnungen, unten mit Formen in zwei Reihen übereinander, die untere für Gichtgaszuführung, die obere für Zuführung von heißem Wind, versehen.

Die Regeneration der Hohofengase, welche ein sehr wertvolles Brennmaterial für hohe Temperaturen giebt, einen bedeutenden finanziellen Gewinn liefert, auf einfache Weise mit geringen Mitteln zu beschaffen ist, einen höheren Brennstoffaufwand beim Hohofen in gewissem Grade kompensiert und die Kosten eines hohen Kalkzuschlages mindert, hat besondere Bedeutung für Lokalitäten, wo ein Teil der Gichtgase unbenutzt entweicht, wo also Wasser als Betriebskraft dient, und der Wind auf keine sehr hohe Temperatur erwärmt wird, wie in den meisten österreichischen alpenländischen Holzkohlenöfen. Für diese Alpenländer eignet sich weit mehr als der saure Bessemerprozeß der dann mit regenerierten Hohofengasen auszuführende Martinprozeß, da es bei der Kostspieligkeit der Holzkohlen weniger vorteilhaft ist, aus den dasigen, für Weißseisenfabrikation besonders geeigneten Erzen unter Mehraufwand von 25—50 p. c. Holzkohlen und mit bedeutender Produktionsverminderung siliciumreiches Bessemerroheisen zu erzeugen, um dieses bei bedeutendem Abbrand in kostspieligen, nur zum geringen Teil zur Ausnutzung kommenden Apparaten zu verarbeiten. Unleugbare Vorteile gewährt der saure Bessemerprozeß wegen außerordentlicher Produktionsfähigkeit und billiger Produktion im Falle voller Ausnutzung der Anlage und der Verwendung mineralischen Brennstoffes, beziehungsweise sehr saurer Erze. Für die Verarbeitung phosphorreicher Roheisensorten ist ihm in der THOMAS-GILCHRIST'schen Modifikation wohl auf lange Zeit eine schöne Zukunft gesichert. (B.- u. H.-Z. 42. 499—500.)

**Ferd. Fischer und Herrm. Cohn**, Über *künstliche Beleuchtung*. Vorträge in der Vers. d. deutschen Ver. f. öffentl. Gesundheitspflege am 16—19. Mai. (Deutsche Vierteljahrsschr. f. öffentl. Gesundheitspf. 15. 619—42.) P.

**C. Bischoff**, *Antimongehalt gefärbter Baumwollengarne*. (Rep. anal. Chem. 3. 305—6.)

**C. Bischoff**, *Beschwerung von Zephyrwollgarn*. (Rep. anal. Chem. 3. 307.)

### Kleine Mitteilungen.

**Sechs Vorträge auf dem Gebiete der Nahrungsmittel-Chemie**, gehalten bei Gelegenheit der ersten Versammlung bayer. Chemiker. 1. Untersuchungen von Nahrungs- und Genußmitteln, sowie Verbrauchsgegenständen, mit Bezugnahme auf das Reichsgesetz v. 14. Mai; von R. KAYSER. 2. Über SCHULTZE'sche Tafeln; von HOLZNER. 3. Über Milchuntersuchungen und Milchkontrolle; von HANS VOGEL. 4. Untersuchungen über den Hopfen; von E. PRIOR. 5. Die Schwefelsäure im Weine; von E. LIST. 6. Die Untersuchung der Butter; von RUD. SENDTNER. (Würzburg 1883).

**Dreißig Übungsaufgaben als erste Anleitung zur quantitativen Analyse**, von P. WESELSKY und R. BENEDIKT. Diese Aufgaben sollen als Anleitung für das erste Semester dienen, in welchem sich der Studierende der Chemie mit quantitativer Analyse befaßt. Sie sind so ausgewählt, daß sie die wichtigsten Bestimmungs- und Trennungsmethoden enthalten. Die gegebenen Anleitungen für die Ausföhrung jeder Aufgabe sind so gehalten, daß sie dem Lehrer und Schüler die Aufgabe erleichtern, ohne doch des ersteren beständige Unterstützung überflüssig zu machen. Die ausgewählten Beispiele sind folgende:

Chlorbarium, Eisenvitriol, Kobaltsulfat, Kaliumdichromat, Silbermünze, Soda, Weinstein, Salmiak, Natriumphosphat, Messing, Kupfer-Nickellegierung, Alaun, Calciumbariumcarbonat, Strontium- und Bariumsulfat, Dolomit, Eisenmangansulfat, Kobalt- und Nickelsulfat, Kaliummagnesiumsulfat, Seignettesalz, Kaliumnitrit, Zinnsalz, Braunstein, Salpeter, Chlorkalk, Legierung von Blei und Zinn, Legierung von Blei und Antimon, Arsenikkies, Kryolith, Feldspat, Kupferkies. (Wien, 1884.)

**Über das Alkophyr und über die wahre und die sogen. Biuretreaktion**, von ERNST BRÜCKE. (Schluß). Vf. hat sich bereits in seiner ersten Publikation über unseren Gegen-



stand dahin ausgesprochen, daß nicht in allen, aber in manchen Verdauungsgemischen zwei verschiedene Körper sind, welche die Reaktion geben. Seither haben auch andere Beobachter Unterschiede gefunden zwischen Verdauungsprodukten, welche sich mit Kupferoxydulsalz und Kali purpurrot färbten.

DANILEWSKY\* unterscheidet deren zwei; die eine nennt er Pepton, die andere Pseudopepton. Nach Vfs. jetzigen Erfahrungen muß er vermuten, daß auch mehr als zwei solcher Substanzen vorkommen können. Er hat ein Fibrinverdauungsgemisch, das über Calciumcarbonat bis zur Trockenheit abgedampft war, mit Weingeist (94—95 p. c.) solange heiß extrahiert, als derselbe etwas aufnahm, was sich mit Kupfersulfat und Kali rot färbte; dann wurde der Rest wieder in Wasser gelöst und filtriert.

Das Filtrat gab noch starke Biurettreaktion. Es liegt nahe, anzunehmen, daß die Extraktion immer noch eine unvollständige war; aber dies kann Vf. im vorliegenden Falle nicht als einzigen Grund ansehen. Er hat die wässrige Lösung wieder mit Weingeist gefällt, filtriert, das Filtrat zur Trockne gebracht und den Niederschlag mit Weingeist gewaschen und abgepresst. Es zeigte sich dann, daß nicht nur die wässrige Lösung des Filtratrückstandes die Reaktion gab, sondern daß auch die wässrige Lösung des Niederschlages sich viel stärker rot färbte, als es eine Eiweißlösung thut.

Es mußte dies von einer Substanz herrühren, die in Weingeist entschieden schwer löslich war. Dasselbe Resultat erhielt Vf., als er statt mit reinem Wasser mit sehr verdünnter Essigsäure extrahierte und den so erhaltenen Auszug wieder mit Alkohol fällte.

Andererseits hat er durch Zersetzung der Bleiniederschläge, welche er behufs der Reinigung von Alkophyr, das von derselben Verdauung stammte, mittels weingeistiger Bleilösungen bewirkte, Substanzen erhalten, welche die Biurettreaktion gaben. Die Substanz, welche nach dem Ausfällen mit weingeistiger Bleizuckerlösung noch durch eine solche Bleilösung erhalten wurde, in die Ammoniakgas eingeleitet war, wurde durch Blutlaugensalz in essigsaurer Lösung nicht mehr gefällt, und in ihrer Lösung entstand durch besagtes Reagens keinerlei Trübung. Sie unterschied sich also von den weniger fortgeschrittenen Verdauungsprodukten und näherte sich hierdurch, wie durch ihre Löslichkeit in starkem Weingeiste, dem Alkophyr, unterschied sich aber von diesem wieder dadurch, daß sie durch ammoniakalische Bleilösung aus der weingeistigen Flüssigkeit ausgefällt werden konnte, und auch dadurch, daß sie noch durch Blei nachweisbaren Schwefel enthielt.

Wenn wir nun diese verschiedenen Substanzen nebeneinander finden, so ist der nächstliegende Gedanke, daß sie Glieder einer Kette sind, daß sich das Eiweißmolekül, welches erst die violette Reaktion gab und später die purpurfarbene, weiter und weiter verändert, aber der Atomkomplex, der die Biurettreaktion entstehen läßt, dabei nicht verändert wird.

Wenn wir uns aber dieser Ansicht zuwenden, so müssen wir auch die Resultate der kolorimetrischen Peptonbestimmungen anders beurteilen, als wenn wir bei der Idee stehen bleiben: Es giebt zwei Körper, Eiweiß, das die violette Reaktion giebt, und Pepton, das die rote Reaktion giebt. In letzterem Falle suchen wir die absolute Gewichtsmenge des Körpers, Pepton zu bestimmen, beziehungsweise die relative Menge, in welcher derselbe in der Volumeinheit der untersuchten Flüssigkeit enthalten ist. Im ersteren Falle ist die Aufgabe uns viel weniger bestimmt gestellt. (Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1883. März. Separatabdruck.)

**Darstellung von Azofarbstoffen aus den Trisulfosäuren des  $\beta$ -Naphthols**  
von Farbwerke vormals MEISTER, LUCIUS und BRÜNING. Um zunächst das  $\beta$ -Naphtol in die Trisulfosäure überzuführen, versetzt man 4—5 Tle. rauchende Schwefelsäure (20 p. c.  $\text{SO}_3$ ) mit 1 Tl. Naphtol, so daß die Temperatur der Mischung auf 140 bis 160° steigt, und läßt die Schwefelsäure bei dieser Temperatur so lange auf das Naphtol einwirken, bis eine Probe der Reaktionsmasse mit Ammoniak eine Lösung von rein grüner Fluoreszenz und mit Diazoxylol in alkalischer Lösung erst nach einiger Zeit einen Farbstoff liefert. Ist dies erreicht, so verarbeitet man die Masse in der üblichen Weise auf das Natriumsalz der gebildeten  $\beta$ -Naphtoltrisulfosäure. Statt der rauchenden Schwefelsäure können alle sonstigen Sulfonierungsmittel verwendet werden.

Von den Diazoverbindungen, welche mit der neuen Naphtoltrisulfosäure zur Herstellung von gelben, orangefarbenen, roten und blauen Azofarbstoffen kombiniert sind, werden erwähnt: Diazobenzol, Diazobenzolsulfosäure, Diazo-chlorxylol, Diazo-chloranisol, Diazonitrobenzol, Diazosulfonaphthalin, Diazoazobenzol, Diazoosulfazobenzol, Diazo-methylazobenzol,  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N} = \text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}\cdot\text{N}\cdot\text{Cl})$ , Diazobenzoessäure und Diazozimmtsäuremethylether.

Folgende drei Farbstoffe zeichnen sich durch ihre Schönheit aus und eignen sich vorzüglich zum Färben von Baumwolle.

\* Étude sur la constitution chimiques des substances albuminoïdes. Arch. d. scienc. phys. et nat. Pér. III. T. V. und VII. 1881 und 1882.

Zur Herstellung eines roten Farbstoffes werden 22,3 Tle.  $\alpha$ -Naphtylaminsulfosäure, welche mit 25 Tln. Salzsäure (33 p. c. HCl) und 250 Tln. Wasser zu einem Brei angerührt sind, durch 6,9 Tle. salpetrigsaures Natrium in die Diazoverbindung übergeführt. Dann bereitet man eine Lösung von 50 Tln. des  $\beta$ -naphtoltrisulfosauren Natriums in 250 Tln. Wasser, setzt 20 Tle. Ammoniakflüssigkeit (24 p. c.  $\text{NH}_3$ ) hinzu und läßt nun die erwähnte Diazoverbindung der  $\alpha$ -Naphtylaminsulfosäure in diese Lösung langsam einlaufen.

Um einen blauen Farbstoff zu erhalten, werden 19,7 Tle. Amidoazobenzol, 25 Tle. 33-prozentige Salzsäure und 250 Tle. Wasser innig gemischt und dann unter Abkühlen 6,9 Tle. salpetrigsaures Natrium, gelöst in 20 Tln. Wasser, hinzugesetzt. Nachdem die Mischung hinreichende Zeit gestanden, und die Diazoverbindung sich vollständig gebildet hat, wird die Lösung derselben in eine Lösung von 50 Tln. des  $\beta$ -naphtoltrisulfosauren Natriums in 250 Tln. Wasser unter Zusatz von 10 Tln. 24-prozentiger Ammoniakflüssigkeit gegossen.

Ein anderer blauer Farbstoff wird erhalten, wenn 27,7 Tle. der Amidoazobenzolsulfosäure, 25 Tle. Salzsäure (33 Prozent.) und 250 Tle. Wasser, innig gemischt und dann unter Abkühlen 6,9 Tle. salpetrigsaures Natrium, gelöst in 20 Tln. Wasser, hinzugesetzt werden. Wenn die Diazoverbindung sich vollständig gebildet hat, wird die Lösung derselben in eine Lösung von 50 Tln. des  $\beta$ -naphtoltrisulfosauren Natriums in 250 Tln. Wasser unter Zusatz von 20 Tln. 24-prozentiger Ammoniakflüssigkeit gegossen.

In den angeführten Beispielen scheidet sich der Farbstoff beim Vermischen der Lösungen der Diazoverbindung und des  $\beta$ -naphtoltrisulfosauren Natriums zum größten Teile als voluminöser Niederschlag ab; er wird durch Auflösen in Wasser und Ausfällen aus dieser Lösung mittels Kochsalz gereinigt. (Pol. J. 248. 342—43.)

**Schwarze Flaschen für Chamäleonlösung**, von FERD. SIMAND. Da sich Chamäleonlösung am Tageslichte ziemlich rasch zersetzt und ihren Wirkungswert ändert, so umgiebt man gewöhnlich die Flasche, in welcher die Lösung enthalten ist, mit einer Hülse aus schwarzem Papiere; dasselbe reißt jedoch sehr leicht und ist überhaupt unpraktisch. Vf. verwendet zu diesem Zwecke einen schwarzen Lack, welcher je nach bedarf ein- bis zweimal aufgetragen wird. Gleiche Teile Asphalt und Leinölfirnis werden etwa eine Stunde über freiem Feuer auf beiläufig  $200^{\circ}$  erhitzt; sodann wird soviel mit Terpentinöl abgeriebener Kienruss eingerührt, bis der Lack, wenn er mit  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{8}$  Terpentinöl verdünnt ist, noch schön deckt. Da es aus mancherlei Gründen notwendig ist, in die Flasche sehen zu können, so werden an zwei gegenüberliegenden Stellen etwa 3 cm breite Streifen, von oben nach unten, nicht gestrichen, welche man nach dem Trocknen des Lackes mit schwarzem Glanzpapiere überklebt. Ebenso bleibt der Boden der Flasche ungestrichen. Der Anstrich hält sehr gut, und ist es erst nach Jahren notwendig, denselben zu erneuern. (Pol. J. 248. 518—19. Wien.)

**Inhalt:** Baubigny, H., Bestimm. der Atomgewichte der Metalle mittels der Sulfate 722. — Birschhoff, C., Ermittlung der Oxalsäure bei Vergiftungen 731; Schweflige Säure in Süßweinen 731; Antimon-gehalt gefärbter Baumwollengarne 734; Beschreibung von Zephyrwoollgarn 734. — Blodget-Britton, Eisen-draht zur Bestimmung des Titerwertes von Chamäleonlösungen 722. — Bourgeois, L., Darstellung von Mi-neralien aus der Gruppe der Silikate 721. — Brücke, Alkophyr 734. — Dreyfus, E., Bestimmung des Stickstoffes im Dünger 722. — v. Ehrenwerth, J., Regenerierung der Hohofengase 733. — Farbwerte vorm. MFISTER, LUCIUS und BRÜNING, Darst. von Azofarbstoffen aus den Trisulfosäuren des  $\beta$ -Naphtols 735. — Ferrari, P., Best. des Weinsteines u. der Weinsäure 727. — Fischer, F., Verwendung von Leuchtgas zur Ent-wicklung von Wärme 722. — Fischer, F. und H. Cohn, Künstliche Beleuchtung 734. — Himly, Er-haltungssalze 733. — Johanson, E., Gerbstoffbestimmung 727; Bestimm. des Alters der Biere 731. — v. Jüptner, H., Freih., Bestimm. der Silicierungsstufe von Schlacken 731. — Koninck, O. de, Die ANDER-son'sche Reaktion 723; Einw. der Pyridinbasen auf Alkyljodide 725. — Kraut, K., Chlorkalk und Chlorkalithion 731. — Kupelwieser, F., Neuere Fabrikationsmethode für Eisen und Stahl 731. — Lunge, G., Meersaline Giraud in Süßfrankreich 731. — Lunge, G. und P. Naef, Chlorkalk 731. — Mangini, Jod-wismut-Jodkalium als Reagens auf Alkaloide 722. — Poleck, Grubengase 721. — Rönneberg, Nährwert des Carne pura 732. — Sechs Vorträge auf dem Gebiete der Nahrungsmittelchemie 734. — Sell, Nahrungsmittelchemiker und Nahrungsmittelchemie 731. — Sendtner, R., Gehalt von Butter an Fettsäuren 726. — Simand, F., Schwarze Flaschen für Chamäleonlösung 736. — Sonnerat, Gehaltsbestimmung des Wasserstoffsuperoxydes 731. — Uffelmann, J., Nachw. von Wasser in Milch 726. — Weselsky, P., und R. Benedikt, Dreißig Übungsaufgaben 734. — Zulkowsky, K., Optische Prüfung eines Gemisches von Rohr- und Invertzucker 728; Bestimm. des Invertzuckers neben Rohrzucker 731.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

## REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**William Ramsay und Sydney Young**, *Einfluss des Druckes und der Temperatur auf die Verflüchtigung fester Körper*. Die Vff. haben die Frage, ob feste Körper unter verschiedenem Druck bestimmte Verflüchtigungspunkte haben, wie die Flüssigkeiten bestimmte Siedepunkte besitzen, und ob diese Drucke identisch sind mit ihren Dampfspannungen, durch Versuche zu lösen versucht. Wenn eine Flüssigkeit durch Leitung erwärmt wird, wie z. B. wenn eine Flamme unter ein die Flüssigkeit enthaltendes Gefäß gebracht wird, bis die Temperatur auf ihren Siedepunkt steigt, so tritt entweder Sieden oder Überhitzung ein. Es hat sonach den Anschein, daß beim Überhitzen die Oberfläche der Flüssigkeit nicht groß genug ist; um die freigewordenen Gasmoleküle entweichen zu lassen; oder auch es sind die Strömungen nicht schnell genug, um die überhitzte Flüssigkeit von den unteren Schichten an die Oberfläche zu führen. Wenn die Oberfläche überhitzt ist, scheint der erste Grund der richtige zu sein; wenn aber die Oberfläche ihre normale Temperatur zeigt, muß die zweite Erklärung angewendet werden. Wenn Sieden eintritt, vermehrt die Flüssigkeit ihre Oberfläche durch die Bildung von Blasen, und weil die Wärme vollständig absorbiert wird durch die Dampfbildung, bleibt die Temperatur der Flüssigkeit konstant. Wird die Zufuhr von Wärme gesteigert, so ist die Verdampfung eine schnellere, und es ist Gelegenheit gegeben zu schnellerer Verdampfung durch die Bildung zahlreicherer und größerer Blasen, welche die Verdampfungsoberfläche vergrößern.

Ein fester Körper hat eine begrenzte Oberfläche, die durch Blasenbildung nicht vergrößert werden kann; und es kann somit erwartet werden, daß bei gesteigerter Zufuhr von Wärme die Temperatur des festen Körpers steigen wird, bis eine Temperatur erreicht ist, bei welcher die Geschwindigkeit der Verdampfung äquivalent ist der Geschwindigkeit, mit der die Wärme zugeführt wird. In dieser Weise diskutierend, ist von CAENNELLEY und anderen die Existenz von heißem Eis behauptet worden (81. 85). Andererseits bietet eine Flüssigkeit im sphäroidalen Zustande eine freie Verdampfungsoberfläche nach allen Richtungen, und obwohl sie der Strahlung einer weißglühenden Oberfläche ausgesetzt ist, steigt ihre Temperatur dennoch nicht bis zum Siedepunkt. Ebenso ist es nicht möglich, die Temperatur des Wassers über 90° zu erhöhen, wenn man die Wärme seiner Oberfläche zuführt. In diesen Fällen scheint die Oberfläche groß genug zu sein, um den Dampf mit solcher Geschwindigkeit entweichen zu lassen, daß keine Überhitzung eintritt.

Wenn nun die Verdampfungsgeschwindigkeit an der Oberfläche eines festen Körpers unabhängig ist von der Ausdehnung dieser Oberfläche, sondern nur beeinflusst wird von der Geschwindigkeit, mit welcher die Wärme ihr mitgeteilt wird und, wie bei den Flüssigkeiten, durch den Druck, dem er ausgesetzt ist, so folgt daraus, daß die festen Körper bestimmte Verdampfungstemperaturen oder Sublimationspunkte haben, welche bestimmten Drucken entsprechen, wie Flüssigkeiten bestimmte Siedepunkte besitzen. Die Versuche mit Wasser, Essigsäure, Benzol, Naphthalin und Campher zeigten, daß dies in der That der Fall ist, und daß für Eis und Campher diese Drucke ziemlich dieselben sind, wie die Spannungsmaxima der Dämpfe dieser festen Körper bei entsprechenden Temperaturen.

Dafs die beobachteten Temperaturen nicht absolut dieselben sein können, liegt auf der Hand; denn es mufs ein gewisser Drucküberschufs vorhanden sein in der Nähe der Oberfläche des festen Körpers, um eine Strömung des Dampfes von ihr zu dem umgebenden Raume zu erzeugen, und infolge dessen mufs die verdampfende Substanz eine höhere Temperatur haben, die diesem höheren Drucke entspricht. (Proc. of the Roy. Soc. **35**. 308; Naturf. **16**. 418.)

**C. Widemann**, Neues Isolierungsmittel für Metalldrähte. Durch Überziehung eines Metalldrahtes mit einer festhaftenden Schicht von Bleisuperoxyd wird eine vollständige Isolierung desselben für elektrische Ströme erreicht. Um einen solchen Überzug herzustellen, bedient man sich eines Bades von Kaliumplumbat, welches man folgendermaßen erzeugt. 10 g Bleiglätte und 200 g Ätzkali werden in 1 l Wasser  $\frac{1}{2}$  Stunde lang gekocht und die klare Flüssigkeit nach dem Erkalten und Absetzen dekantiert. Der zu überziehende Draht wird mit dem positiven Pol einer Batterie verbunden und in das Bad gebracht, während man ihm gegenüber als negative Elektrode einen Platindraht eintaucht. Auf letzteren schlägt sich metallisches Blei in fein verteiltem Zustand nieder, und der positive Metalldraht überzieht sich mit Bleisuperoxyd, welches successive alle Farben des Spektrums durchläuft und zuletzt schwarzbraun wird. Derartig präparierte Drähte aus Kupfer, Messing oder Eisen zeigen eine ebenso vollständige Isolierung, als wenn sie mit Guttapercha umhüllt wären. (C. r. **97**. 852—53 [15.\*] Oktober.)

## 2. Allgemeine Chemie.

**H. Kolbe**, *Kritisch-chemische Gänge*. (Journ. prakt. Chem. **28**. 65—79.)

**Mac Leod**, Über Verdampfung im Vakuum. (Journ. Chem. Soc. **43**. 384—68. Sept.; C.-Bl. 1883. 529.)

**Rob. Schiff**, Über die Molekularvolumen flüssiger Substanzen. Als die wichtigsten Resultate dieser ausführlichen Arbeit giebt der Vf. folgendes an:

1. Die spezifischen Volume des Kohlenstoffes und Sauerstoffes sind veränderlich. Sie variieren mit dem Variieren der Atomverknüpfung.
2. Die Anwesenheit einer sogen. doppelten Bindung vermehrt stets das Molekularvolumen. Für jede dieser Bindungen zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff beträgt die Vermehrung vier Einheiten.
3. Der Benzolkern kann keine doppelten, sondern nur einfache Bindungen enthalten.
4. Es giebt keine doppelten Bindungen; wo man sie bisher annahm, mufs man sie durch Lücken ersetzen, durch ungesättigte Atome mit gelockerteren Beziehungen, als sie den gewöhnlich angenommenen einfachen Bindungen entsprechen.

### Experimentelle Resultate.

K. = KOPP. P. = PIERRE. T. = THORPE. P. P. = PISATI und PATERNO.  
B. = BUFF.

|                             |                                                                                  | Molekular-<br>volume | Resultate von<br>anderen |
|-----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------|--------------------------|
| 1. Wasser                   | H <sub>2</sub> O                                                                 | 18,73                | 18,73 K. ROSSETTI        |
| 2. Sec. Pentan              | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>                                                   | 117,17               |                          |
| 3. Norm. Hexan              | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>                                                   | 139,72               |                          |
| 4. Diisobutyl               | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>                                                   | 184,49               | 184,5 K. 184,83 T.       |
| 5. Diisoamyl                | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>                                                   | 231,31               |                          |
| 6. Amylen                   | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>                                                   | 109,95               |                          |
| 7. Caprylen                 | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>                                                   | 177,22               |                          |
| 8. Diamylen                 | C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>                                                  | 211,31               |                          |
| 9. Diallyl                  | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>                                                   | 125,82               | 126,42 B.                |
| 10. Benzol                  | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                                                    | 95,94                | 95,94 K. 95,94 P. P.     |
| 11. Toluol                  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>3</sub>                                   | 117,97               |                          |
| 12. Metaxylol               | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | 139,67               |                          |
| 13. Äthylbenzol             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                     | 138,95               |                          |
| 14. Styrol                  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>                     | 130,91               |                          |
| 15. Norm. Propyl-<br>benzol | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                     | 161,82               |                          |
| 16. Mesitylen               | C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                    | 162,40               |                          |
| 17. Äthyltoluol             | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | 161,95               |                          |
| 18. Cymol                   | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> (CH <sub>3</sub> )(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) | 184,46               | 184,38 P. P. 183,5 K.    |

|                                    |                         | Molekular-<br>volume | Resultate von<br>anderen |              |
|------------------------------------|-------------------------|----------------------|--------------------------|--------------|
| 19. Terpentinöl                    | $C_{10}H_{16}$          | 182,85               |                          |              |
| 20. Carven                         | $C_{10}H_{16}$          | 190,40               |                          |              |
| 21. Chloroform                     | $CHCl_3$                | 84,56                | 84,53 T.                 | 84,63 P.     |
| 22. Vierfach-Chlor-<br>kohlenstoff | $CCl_4$                 | 103,66               | 103,68 T.                | 103,98 P.    |
| 23. Äthylenchlorid                 | $CH_2Cl.CH_2Cl$         | 85,24                | 85,34 T.                 | 85,45 P.     |
| 24. Äthyliden-<br>chlorid          | $CH_2.CHCl_2$           | 88,56                | 88,96 T.                 |              |
| 25. Trichloräthan                  | $CH_3Cl.CHCl_2$         | 102,79               |                          |              |
| 26. Perchloräthylen                | $CCl_2.CCl_2$           | 114,21               |                          |              |
| 27. Propylchlorid                  | $C_3H_7Cl$              | 91,43                | 91,35 P.                 |              |
| 28. Allylchlorid                   | $C_3H_5Cl$              | 84,22                |                          |              |
| 29. Epichlorhydrin                 | $C_3H_5OCl$             | 87,11                | 87,29 T.                 |              |
| 30. Chlorbenzol                    | $C_6H_5Cl$              | 114,28               |                          |              |
| 31. Chlortoluol                    | $C_6H_4(CH_3)Cl$        | 134,91               |                          |              |
| 32. Benzylchlorid                  | $C_6H_5.CH_2Cl$         | 133,47               |                          |              |
| 33. Methylalkohol                  | $CH_3OH$                | 42,71                | 42,1 K.                  | 42,37 P.     |
| 34. Äthylalkohol                   | $C_2H_5OH$              | 62,18                | 62,0 K.                  | 61,57 P.     |
| 35. Propylalkohol                  | $C_3H_7OH$              | 81,28                | 81,34 P.                 |              |
| 36. Isopropylalkoh.                | $C_3H_7OH$              | 80,76                |                          |              |
| 37. Butylalkohol                   | $C_4H_9OH$              | 101,58               |                          |              |
| 38. Isobutylalkoh.                 | $C_4H_9OH$              | 101,63               | 101,99 P.                |              |
| 39. Allylalkohol                   | $C_3H_5OH$              | 74,10                | 74,19 T.                 | 73,9 TOLLENS |
| 40. Amylalkohol                    | $C_5H_{11}OH$           | 122,74               | 122,7 P.                 | 123,5 K.     |
| 41. Dimethyläthyl-<br>carbinol     | $(CH_3)_2C(C_2H_5)(OH)$ | 121,26               |                          |              |
| 42. Caprylalkohol                  | $C_8H_{17}OH$           | 191,29               |                          |              |
| 43. Methylhexyl-<br>keton          | $C_8H_{16}O$            | 186,64               |                          |              |
| 44. Aceton                         | $C_3H_6O$               | 77,08                | 77,09 K.                 | 76,78 T.     |
| 45. Furfurol                       | $C_5H_4O_2$             | 95,53                |                          |              |
| 46. Paraldehyd                     | $C_3H_4O_3$             | 150,74               |                          |              |
| 47. Dimethylacetal                 | $C_4H_{10}O_2$          | 110,81               |                          |              |
| 48. Diäthylacetal                  | $C_6H_{14}O_2$          | 159,90               |                          |              |
| 49. Buttersäure                    | $C_4H_8O_2$             | 107,85               | 107,7 P.                 |              |
| 50. Isobuttersäure                 | $C_4H_8O_2$             | 108,57               | 106,6 K.                 |              |
| 51. Anisol                         | $C_6H_5.OCH_3$          | 125,18               |                          |              |
| 52. Phenetol                       | $C_6H_5.OC_2H_5$        | 148,50               |                          |              |
| 53. Ameisensäure-<br>methylester   | $C_2H_4O_2$             | 62,57                | 63,2 K.                  |              |
| 54. Ameisensäure-<br>äthylester    | $C_3H_6O_2$             | 84,57                | 84,7 K.                  |              |
| 55. Ameisensäure-<br>butylester    | $C_5H_{10}O_2$          | 130,74               | 130,64 P.                |              |
| 56. Ameisensäure-<br>amylester     | $C_6H_{12}O_2$          | 153,21               |                          |              |
| 57. Essigsäureme-<br>thylester     | $C_3H_6O_2$             | 83,66                | 83,5 K.                  |              |
| 58. Essigsäureäthyl-<br>ester      | $C_4H_8O_2$             | 105,70               | 107,2 K.                 |              |
| 59. Chloressigsäure-<br>äthylester | $C_4H_7ClO_2$           | 123,09               |                          |              |
| 60. Dichloressigs.-<br>äthylester  | $C_4H_5Cl_2O_2$         | 143,44               |                          |              |
| 61. Trichloressigs.-<br>äthylester | $C_4H_3Cl_3O_2$         | 163,85               |                          |              |
| 62. Essigsäureprop-<br>ylester     | $C_5H_{10}O_2$          | 128,56               | 128,82 P.                |              |
| 63. Essigsäureallyl-<br>ester      | $C_5H_8O_2$             | 121,37               |                          |              |
| 64. Essigsäurebutyl-<br>ester      | $C_6H_{12}O_2$          | 152,51               |                          |              |

|                                                  | Molekular-<br>volume | Resultate von<br>anderen |
|--------------------------------------------------|----------------------|--------------------------|
| 65. Essigsäureamyl-<br>ester $C_7H_{14}O_2$      | 174,59               |                          |
| 66. Propionsäure-<br>methylester $C_4H_8O_2$     | 104,24               |                          |
| 67. Propionsäure-<br>äthylester $C_5H_{10}O_2$   | 127,33               | 128,10 P.                |
| 68. Propionsäure-<br>propylester $C_6H_{12}O_2$  | 150,61               | 151,63 P.                |
| 69. Propionsäure-<br>amylester $C_8H_{16}O_2$    | 196,95               |                          |
| 70. Buttersäureäthyl-<br>ester $C_6H_{12}O_2$    | 150,25               | 150,31 P. 149 K.         |
| 71. Isobuttersäure-<br>äthylester $C_6H_{12}O_2$ | 150,68               | 151,7 P. 149,5 K.        |

(LIEB. Ann. 220. 71—113 und 278—335.)

**W. Müller-Erbach**, *Die aus der Dichtigkeit abgeleitete chemische Verwandtschaft einiger Gruppen von Verbindungen und die Raumveränderungen bei der Neutralisation wässriger Lösungen.* Als wichtigste Resultate ergeben sich: 1. Nach der Dichtigkeit der Verbindungen haben Phosphor, Bor und Silicium zum Chlor eine größere Verwandtschaft als zum Brom. — 2. Nach den Volumverhältnissen findet man in Übereinstimmung mit dem bekannten Verhalten der Verbindungen für Sauerstoff die Verwandtschaft des Chlors erheblich schwächer als die des Jods. — 3. Kali und Natron erfahren bei ihrer Neutralisation mit Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure thatsächlich eine Kontraktion, die aber durch die Gegenwart größerer Wassermengen verdeckt wird und in Ausdehnung übergeht. (LIEB. Ann. 221. 125—132.)

**Berthelot**, *Über die Kraft der explosiven Substanzen nach der Thermochemie.* Der Vf. kündigt das Erscheinen eines Werkes unter dem obigen Titel an. Dasselbe enthält eine Reihe von Untersuchungen, welche der Vf. seit 13 Jahren ausgeführt hat, und über welche bereits im Laufe dieser Zeit im einzelnen berichtet wurde. (C. r. 97: 767—768 [8.\*] Oktober.)

#### 4. Organische Chemie.

**Felix Weger**, *Untersuchung gesättigter und ungesättigter Ester und einiger verwandter Verbindungen.* (LIEB. Ann. 221. 61—107.)

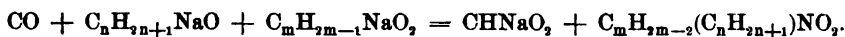
**George Beilby**, *Über das spezifische Gewicht von festem, flüssigem und gelöstem Paraffin.* (Journ. Chem. Soc. 43. 388—390.)

**Br. Lachowicz**, *Über einige Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe und deren Derivate.* Diisomyl; Decylen; normales Dekan; normales Dioktyl; sekundäres Oktylbromid; Oktylen; Dioktyl. (LIEB. Ann. 220. 168—188.)

**Br. Lachowicz**, *Über die Bestandtheile des galizischen Petroleums.* Dasselbe enthält eine ganze Reihe gesättigter Kohlenwasserstoffe aus der Sumpfgasreihe; dagegen keine aus der Äthylenreihe. Von aromatischen Kohlenwasserstoffen wurden isoliert: Benzol, Toluol, Isoxylol, Mesitylen. Außer diesen existiert aber noch eine ganze Reihe von aromatischen Kohlenwasserstoffen in dem galizischen Petroleum, wovon sich Vf. durch Untersuchungen, die er behufs Isolierung noch anderer Kohlenwasserstoffe anstellte, überzeugt hat. Die wenig charakteristischen Eigenschaften derselben, sowie die größere Anzahl von Isomeren erschweren die Ausscheidung derselben. Endlich wurde auch die Existenz von gesättigten Kohlenwasserstoffen aus der Benzolreihe (sogenannte VREDENSche Kohlenwasserstoffe), z. B. Hexahydrotoluol, nachgewiesen. Was die Menge derselben betrifft, so halten sie im galizischen Petroleum die Mitte zwischen der Menge derselben im kaukasischen (BEILSTEIN und KURBATOW 80. 810) und dem amerikanischen. (LIEB. Ann. 220. 188—206.)

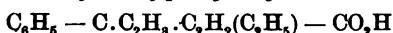
**Max Schröder**, *Über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Alkoholate in Gegenwart von Salzen, deren Säuren verschiedenen Reihen angehören.* Die Untersuchungen von GEUTHER und FROELICH (Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena: G. FISCHER 1879. 44), ferner von LOOBS (das. 72) und POETSCH (LIEB. Ann. 218. 56) über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf trockene alkoholfreie Alkoholate des Natriums bei Temperaturen über 100° haben ergeben, daß einestheils durch direkte Vereinigung beider Substanzen, in geringer Menge, ein fettsaures Salz gebildet wird, daß aber anderenteils bei Gegenwart von größeren Mengen fettsaurer Salze unter Bildung von ameisensaurem Salz saure Substitutionsprodukte der angewandten Fettsäure entstehen, in

denen an Stelle von ein oder mehreren Mischungsgewichten Wasserstoff der Säure ein oder mehrere Mischungsgewichte Alkylreste des Alkoholates eingetreten sind, so daß die erste Phase dieser Reaktion verläuft nach der allgemeinen Gleichung:



Außer diesen ein- oder mehrfach alkyl-substituierten Fettsäuren entstehen aber noch Substitutionsprodukte mit wasserstoffärmeren Alkylresten. Die ausgeführten Versuche bezogen sich bis jetzt nur auf Alkoholate und Salze der Fettsäurereihe, in einem Fall allein ist eine Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein Glied der aromatischen Reihe, das Natriumphenylat, untersucht worden. Dabei hat sich jedoch ergeben, daß das Phenylat vollständig unangegriffen bleibt und keine Benzoesäure gebildet wird. Es war demnach wichtig, zu ermitteln, ob unter dem Einfluß der Affinitäten des Kohlenoxydes ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest in das Molekül eines Salzes von Fettsäuren oder aber ein Kohlenwasserstoffrest der Fettsäurereihe in das Molekül einer aromatischen Säure auf dem oben angegebenen Weg eingeführt werden könne oder nicht. Mit den hierauf bezüglichen Versuchen begann der Vf. seine Arbeit.

Er ließ Kohlenoxyd auf eine Gemenge von Natriumphenylat und Natriumacetat einwirken, wobei sich ergab, daß die Einführung eines Phenolrestes in das Molekül einer Fettsäure mit Hilfe der Kohlenoxydreaktion nicht möglich ist. Es war nämlich nicht die erwartete Phenolessigsäure, sondern nur eine geringe Menge Salicylsäure entstanden. Ebenso zeigte der Versuch, daß bei Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein Gemisch von Natriumäthylat und Natriumbenzoat der Wasserstoff der Benzoesäure durch Äthyl nicht substituiert wird. Dagegen erhielt man bei Einwirkung von CO auf Äthylat und phenylessigsaures Natrium eine Säure, deren Zusammensetzung nur sehr wenig von der der Äthylphenylessigsäure abwich, wonach also in dem Fettsäurerest der Phenylessigsäure eine Substitution stattgefunden hat; außerdem wurde noch eine Säure isoliert, welche in ihrer Zusammensetzung mit der *Äthylbutenylphenylessigsäure*:



übereinstimmt. Unter Anwendung von zinksaurem Natrium und Äthylat wurde eine *dreifach butylierte Zimmtsäure*  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{O}_2$  erhalten, welche in der Weise entstanden sein kann, daß zuerst Diäthylzimmtsäure entstand, und danach in jedem Äthyl derselben eine weitere Substitution je eines Wasserstoffatoms durch Äthyl erfolgt ist. In der That wurde auch bei einer Wiederholung des Versuches eine Säure von der Zusammensetzung der Diäthylzimmtsäure  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_2$  erhalten. Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, daß die beiden Wasserstoffatome des Restes  $\text{C}_2\text{H}_5$  in der Zimmtsäure durch Äthyle substituierbar sind. Endlich wurde noch ein Versuch mit bernsteinsäurem Natrium und Äthylat ausgeführt, woraus sich ergab, daß die Bernsteinsäure hierdurch nicht verändert wurde. (LIEB. Ann. 221. 34–55.)

**Feodor Just**, Über den Einfluß des asymmetrischen Kohlenstoffatoms auf die vom aktiven Amylalkohol derivierenden Athane. (LIEB. Ann. 220. 146–157.)

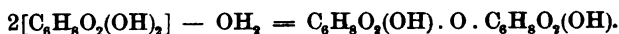
**A. Geuther**, Über einen neuen Abkömmling des Mannits. Aus der chemischen Fabrik von C. A. F. KAHLBAUM in Berlin bezogene reine Buttersäure, die eine vollkommen klare und farblose Flüssigkeit darstellte, fing nach einiger Zeit ruhigen Stehens an, sich weißlich zu trüben und nach Verlauf von mehreren Monaten einen weißen flockigen Niederschlag abzuscheiden. Nachdem dies geschehen, und die überstehende Flüssigkeit wieder klar geworden war, wurde der Niederschlag von ihr durch Filtration getrennt und sie der Destillation unterworfen. Sie besaß den richtigen Siedepunkt der Buttersäure, destillierte klar und farblos über und blieb fortan auch so.

Der ausgepresste Niederschlag wurde von noch anhängender Säure durch Erhitzen auf 170° befreit und sodann in Wasser gelöst. Dabei zeigte sich ein Teil löslicher als ein anderer. Die Lösungen des leichter und des schwerer löslichen Teiles wurden je für sich auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Es hinterblieb in beiden Fällen eine feste gummiähnliche Masse, welche weder bei Behandlung mit verdünnten Säuren, noch mit Speichel in Zucker verwandelt werden konnte. Beide Rückstände gaben bei der Analyse gleiche Werte, aus denen sich die Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  berechnet. Da bei der Milch- und Buttersäuregärung aus dem angewandten Zucker zum Teil Mannit gebildet wird, so kann man in dem vorliegenden Körper einen Abkömmling dieser Substanz vermuten, womit auch seine Zusammensetzung übereinstimmt, denn:



Von wasserärmeren Abkömmlingen des Mannits sind bis jetzt bekannt das *Mannitan* ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) und das *Mannid* ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ). Letzteres erhielt BERTHELOT einmal beim Erhitzen

von Mannit mit Buttersäure auf 200—250° als einen dicken, kaum flüssigen, süßen, dann bitter schmeckenden Sirup. Die obige Verbindung kann als ein Äther dieses Mannids angesehen werden:



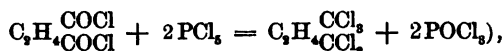
(LIEB. Ann. 221. 59—60.)

**E. Erlenmeyer und A. Lipp**, *Synthese des Tyrosins*. Dieselbe wurde durch Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf p-Amidophenylalanin bewirkt. Hierbei wird, wie sich gezeigt hat, unter Stickstoffentwicklung das Amid des Alanins durch Hydroxyl substituiert. Das gewonnene Produkt ist mit dem natürlichen, aus Horn dargestellten Tyrosin identisch, und es ist demnach das Tyrosin als Alanin zu betrachten, in welchem ein Atom Wasserstoff des Radikals  $\text{CH}_2$  durch p-Hydroxyphenyl  $\text{HO} - (\text{---}) -$  substituiert ist. (LIEB. Ann. 219. 161—178.)

**E. Erlenmeyer und A. Lipp**, *Über einige bei den Versuchen zur Synthese des Tyrosins gewonnene Derivate der Zimmtsäure*. Phenyläthylaldehyd, Phenylchlormilchsäure, resp. Phenylchlorhydracrylsäure. Phenyl- $\alpha$ -Amidopropionsäure (Phenylalanin); Phenyl- $\alpha$ -Hydroxypropionitril (Phenyläthylidencyanhydrin); Phenyl- $\alpha$ -Amido- und  $\alpha$ -Imidopropionitril. Phenyläthylamin und Phenyllactimid. p-Hydroxyphenylmilchsäure  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$ . p-Amidophenylmilchsäure und Hydroxyhydrocarbostyryl. (LIEB. Ann. 221. 179—233.)

**Richard Friedrich**, *Untersuchungen über monohalogensubstituierte Crotonsäuren*. I. Zersetzung mit Alkalien. II. Versuche zur Darstellung einer  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure. (LIEB. Ann. 219. 322—374.)

**E. Kauder**, *Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Succinylchlorid*. Die Vermutung liegt nahe, daß das Succinylchlorid, ebenso wie einige andere Säurechloride, mit Fünffach-Chlorphosphor unter Druck und bei hoher Temperatur ein Chlorid vielleicht von der Zusammensetzung  $\text{C}_4\text{H}_4\text{CCl}_5$  bilden werde; 1 Tl. Succinylchlorid wurde daher mit einem Überschuß von  $\text{PCl}_5$  (3 Tln.) in Röhren eingeschlossen und auf 240° erhitzt. Nachdem diese Operation beendet war, hatte sich nur wenig Fünffach-Chlorphosphor ausgeschieden; die Flüssigkeit war heller geworden, und beim Öffnen der Röhren zeigte sich starker Druck durch die entstandene Salzsäure. Es hatte daher der Fünffach-Chlorphosphor jedenfalls nicht bloß in dem erwarteten Sinne (nach der Gleichung:



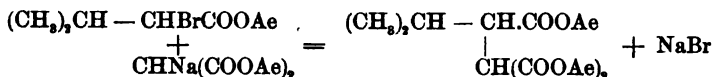
sondern auch chlorierend eingewirkt, eine Annahme, die sich später bestätigte. Der Röhreninhalt wurde in eine Retorte gebracht und abdestilliert. Die Flüssigkeit begann, bei 90° zu sieden, dann stieg das Thermometer langsam bis 110° und von da rasch bis 215°, bei welcher Temperatur so gut wie alles überging; bei 140° wurde die Vorlage gewechselt. Die erste Fraktion löst sich in Wasser vollständig, die zweite dagegen liefs beim Eintragen in Wasser ein Öl zu Boden sinken, das mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig war, und so rein erhalten werden konnte. Mit Chlorcalcium getrocknet, stellt es eine farblose, wasserklare Flüssigkeit dar, von scharfem, an Säurechloride erinnernden Geruch, welche bei niedriger Temperatur zu großen strahligen Blättern erstarrt und zwischen 199 und 215° unzersetzt siedet. Spez. Gew. = 1,694. Die Analysen führten auf die Zusammensetzung  $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{O}$ .

Mit konzentrierter Schwefelsäure am Rückfluschkühler längere Zeit auf sehr hohe Temperatur erhitzt, verschwindet dieses Chlorid unter Salzsäureentwicklung, beim Erkalten scheiden sich aus der Schwefelsäure große tafelförmige weiße Blätter ab. Die ganze Masse wurde in Wasser gelöst und mit Äther ausgeschüttelt, der Äther filtriert und abgedunstet. Die zurückbleibende ölige Flüssigkeit schied, in heißes Wasser eingetragen, noch etwas unzersetzt Chlorid ab. Die wässrige Lösung reagiert stark sauer, sie hinterliefs nach dem Eindampfen eine weiße Masse, die stark hygroskopisch ist. Sie wurde nach Möglichkeit von dem mechanisch anhaftenden Wasser durch Abpressen befreit und dann erwärmt. Dabei wurde beobachtet, daß nach dem Schmelzen weiße Krystallblättchen sublimierten, welche einen zu Thränen reizenden Geruch besitzen, und die nach mehrmaliger Sublimation vollständig rein sind. Diese Blättchen sind nicht mehr hygroskopisch, sie lösen sich schwer, aber schließlich vollständig in Wasser. Dampf man die Lösung ein, so erhält man dieselbe hygroskopische Masse wie zuvor. Der als Säureanhydrid zu betrachtende Körper hat den Schmelzpunkt 119,5° und ist chlorhaltig. Die Analyse ergab die Zusammensetzung  $\text{C}_4\text{Cl}_4\text{O}_2$ , vielleicht ist derselbe das noch unbekannte Dichlormaleinanhydrid  $\text{C}_4\text{Cl}_4\{\text{CO}\}_2\text{O}$ .



Die weitere Untersuchung der durch verschiedene Reaktionen des Chlorides entstehenden Körper, ebenso wie die Untersuchung der Endprodukte der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Weinsäure und Citronensäure (welch letztere, wie Vf. gefunden, ebenfalls ein durch Wasser nicht zersetzbares Öl giebt, das gegen 270° siedet) behält sich der Vf. vor. (Journ. pr. Chem. 28. 191—192.)

**W. Roser**, Über *Isopropylbernsteinsäure* oder *Pimelinsäure*. Dieselbe wurde vorteilhaft durch Umsetzung des  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureäthers mit Natriummaleinsäureäther in alkoholischer Lösung und Verseifung des hierbei nach der Gleichung:



entstehenden  $\alpha$ -Carbonpimelinsäureäthers, mittels Salzsäure gewonnen. Die Isopropylbernsteinsäure ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich; aus Wasser krystallisiert sie in kugligen Aggregaten, welche zu Krystallkrusten zusammenwachsen; Schmelzpunkt 114°. Eine Vergleichung mit der Pimelinsäure, welche KACHLER nach HLASIWETZ und GRABOWSKI aus Camphersäure erhielt, ergab die Identität beider. (LIEB. ANN. 220. 271—278.)

**W. Roser**, Beiträge zur Kenntnis der Terebinsäure. I. Einwirkung von Natrium und Natriumalkoholat auf Terebinsäureäther. Teraconsäure und Teraconsäureäther. II. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Terebinsäure.  $\alpha$ -Chlorterebinsäure. Terebilensäure, Oxyterebinsäure, Chlorterebilensäure. Theoretische Betrachtungen. (LIEB. ANN. 220. 254—271.)

**A. Herzfeld**, Über isomere Glykonsäuren. (LIEB. ANN. 220. 335—365; C.-Bl. 1882. 787.)

**N. Menschutkin**, Über die Bestimmung der Isomerie der Säuren durch die Anfangsgeschwindigkeit ihrer Ätherifikation. Der Vf. wendet sich gegen das, was SCHWAB (S. 419) inbezug auf seine Arbeiten über die Ätherifikation ausgeführt hat. SCHWAB sagt, daß der Vf., um den Einfluß der Isomerie der Alkohole und Säuren auf die Bildung der zusammengesetzten Äther festzustellen, die Anfangsgeschwindigkeiten der Ätherifikation in Gemengen von Säuren und Alkoholen studiert habe. Vf. bemerkt dagegen, daß er nicht nur die Geschwindigkeit (und zwar sowohl die vom Anfange, sowie auch die in den folgenden Phasen der Reaktion), sondern auch die Grenze der Ätherifikation bestimmt habe. Bezüglich der letzteren findet der Vf. den Ausdruck ungenau, da nach seinen Untersuchungen die Ätherifikation der isomeren Alkohole und Säuren analoge Differenzen zeigt. Dies ist nicht der Fall; die Isomerie der Alkohole modifiziert die Geschwindigkeit, sowie die Grenze der Ätherifikation, während die Isomerie der Säuren zwar die Verteilung der Geschwindigkeit auffallend beeinflusst, die Grenze aber wenig oder gar nicht.

SCHWAB geht dann zur Prüfung der Methode zur Bestimmung der Isomerie der Säuren aus ihrer Anfangsgeschwindigkeit (angezeigt durch die während der ersten Stunde bei 155° gebildete Äthermenge) über und glaubt, daß man zu verschiedenen Resultaten gelangen würde, wenn man bei der Vergleichung der Säuren die Menge der nach kürzerer oder längerer Zeit entstandenen Produkte bestimmte. Diese Ansicht SCHWAB's stützte sich auf eine Vergleichung der Ätherifikation der Essigsäure mit der der Isovaleriansäure bei gewöhnlicher Temperatur. Es scheint aber, daß er sich hierbei über den Gang der Ätherifikation der isomeren Säuren nicht genügend Rechenschaft gegeben habe. Der Vf. hat gesagt, daß die Verteilung der Ätherifikationsgeschwindigkeit verschieden, die Grenze aber dieselbe sei; es ist klar, daß man, wenn man die Momente zur Vergleichung wählt, welche der Grenze nahe liegen, für alle Säuren eine fast gleiche Geschwindigkeit finden muß. Will man die Unterschiede in der Geschwindigkeit zur Bestimmung der Isomerie der Säuren verwerten, so muß man für jede Temperatur den Moment aufsuchen, in welchem diese Differenzen in der Verteilung der Geschwindigkeit am merklichsten sind. Nun ist für eine Temperatur von 155° und unter den von dem Vf. getroffenen Versuchsbedingungen die Anfangsgeschwindigkeit der Ätherifikation der geeignetste Zeitpunkt zur Bestimmung jener Unterschiede. Der Vf. will sich über die Genauigkeit dieser Methode keine Illusionen machen, und deshalb hat er auch (Journ. pr. Chem. 26. 118) bemerkt, daß für feinere Isomerien dieselbe nicht genügend sei. Um die Isomerie der mehrbasischen Säuren festzustellen, kann diese Methode selbst diesen Grad von Genauigkeit nicht erlangen, weil die Reaktion zwischen mehrbasischen Säuren und Alkoholen kompliziert wird. Trotzdem hat die Ätherifikation der mehrbasischen Säuren, deren Struktur bekannt ist, dieselben Unterschiede aufgewiesen, als die der einbasischen Säuren. SCHWAB sagt, daß die Methode zur Bestimmung der Konstitution der Maleinsäure ohne Wert sei, gleichwohl bestätigen seine Untersuchungen die des Vfs., insofern er sagt, daß in der ersten Periode die Ätherifikation der Maleinsäure mit einer 14 mal größeren Geschwindigkeit erfolgt, als die der Fumarsäure. Der Vf. erblickt die Ursache dieser Unterschiede in der Kon-

stitution der Maleinsäure, während SCHWAB glaubt, daß sie in der Bildung von Maleinsäureanhydrid liege, welches er entstehen sah, als er Maleinsäure mit Chloroform in einer geschlossenen Röhre auf 100° erhitzte und das Wasser durch Phosphorsäureanhydrid absorbieren liefs. Man könnte hiergegen einwenden, daß SCHWAB eben durch die Beseitigung des Wassers unter ganz anderen Bedingungen gearbeitet habe, als der Vf., aber wenn man auch annimmt, daß sich eine kleine Menge Maleinsäureanhydrid gebildet habe, so fragt es sich immerhin, ob dessen Einfluss ein beträchtlicher sein wird. Auf Grund der folgenden Thatsachen glaubt der Vf., daß dieser Einfluss den der Isomerie nicht maskieren wird. Die Anfangsgeschwindigkeit der normalen Brenzweinsäure (Isobutylsystem, Temperatur 155°), welche kein Anhydrid bildet, ist 50,21 p. c. also viel größer, als die Anfangsgeschwindigkeit der gewöhnlichen Brenzweinsäure (42,85 p. c.), welche sehr leicht ein Anhydrid giebt. Die Anfangsgeschwindigkeit der Camphersäure, deren Anhydrid sich leicht bildet, beträgt nur 9,56 p. c. Dies sind Thatsachen, welche an der Richtigkeit der Behauptung von SCHWAB zweifeln lassen, daß das Studium der Ätherifikation der Maleinsäure ohne Wert für die Feststellung der Konstitution derselben sei; im Gegenteil glaubt der Vf., wie er bereits vor zwei Jahren gesagt hat, daß die Wahl der Konstitutionsformel der Maleinsäure durch das Studium ihrer Ätherifikation kontrolliert werden müsse.

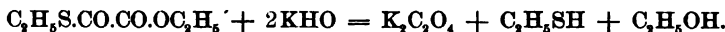
Schließlich kommt der Vf. auf den Ausdruck „Anfangsgeschwindigkeit“ zurück, welchem man wiederholt vorgeworfen hat, daß er arbiträr sei. Dieser Vorwurf würde begründet sein, wenn sich der Vf. desselben bei der theoretischen Diskussion der Ätherifikation bedient hätte. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 2. 117—120.)

**Karl Bauer**, Über einige Umsetzungen tertiärer Alkyljodüre. 1. Einwirkung von Wasser auf tertiäres Amyljodür. 2. Einwirkung von Essigsäuremethylester auf tertiäre Jodüre. (LIEB. Ann. 220. 158—68.)

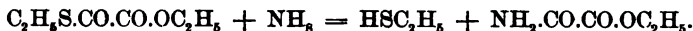
**H. Forster Morley und W. Johnston Saint**, Über Thioxalsäureäther. Chloroxalsäureäther wirkt auf Merkaptan nach folgender Gleichung:



Der auf diese Weise entstehende Thioxalsäureäther ist eine farblose Flüssigkeit vom spezifischen Gewichte 1,1446 bei 0°; Siedepunkt 217°. Durch Kalilauge wird er besonders beim Erwärmen zersetzt nach der Gleichung:



Durch Wasser wird der Äther langsam in Oxalsäure, Alkohol und Merkaptan zersetzt, rascher beim Erwärmen. Durch Einleiten von trockenem Ammoniak erstarrt der Äther vollständig. Die feste Masse krystallisiert aus Alkohol und besitzt das charakteristische Aussehen von Oxamethan, mit dem es auch im Schmelzpunkte übereinstimmt. Die Zersetzung durch Ammoniak erfolgt also nach der Gleichung:



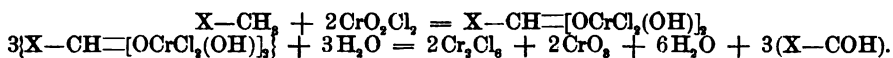
(Journ. Chem. Soc. 43. 400—2. Sept.)

**Jac. Heckmann**, Über Dinitrophenylacetessigester. (LIEB. Ann. 220. 128—46.)

**A. Étard**, Über die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe in die entsprechenden Aldehyde durch Chlorochromsäure. Der Vf. hat in früher veröffentlichten Noten gezeigt, daß die Chlorochromsäure sich mit Kohlenwasserstoffen in festen Verhältnissen und durch einfache Addition verbindet. Diese Verbindungen entstehen in der Kälte oder in der Wärme bei Berührung der beiden Substanzen sowohl im reinen Zustande, als auch in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gelöst. Man muß die Mischung portionenweise bis zur vollständigen Entfärbung fortsetzen. Die dabei entstehenden Produkte sind Niederschläge von sandartiger, dichter Beschaffenheit, welche sich leicht durch Schwefelkohlenstoff waschen und trocknen lassen; sie bilden sich fast immer in theoretischer Menge.

Das Wasser spaltet diese organischen Chromverbindungen in ein Chromsalz und einen Aldehyd, wenn der Angriff auf eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe des Kohlenwasserstoffes geschehen konnte, was für die Bildung der Aldehydgruppe  $\text{COH}$  unerlässlich ist. Das Produkt der Einwirkung des Wassers wird zuerst im Wasserbade destilliert, bis aller Schwefelkohlenstoff verjagt ist, dann wird die Temperatur höher gesteigert, bis der entstandene Aldehyd mit den Wasserdämpfen übergegangen ist. Man kann letzteren auch nach der Verjagung des Schwefelkohlenstoffes durch Äther extrahieren, wodurch weniger Verlust infolge von Oxydation oder Verharzung eintritt.

Diese Methode giebt sehr rasch Aldehyde in theoretischer Menge, entsprechend den Gleichungen:



Wenn die Struktur der oxydierten Verbindung die Bildung eines Aldehyds nicht gestattet, so bilden sich Körper von sehr ähnlicher Funktion: Acetone oder Chinone, von denen mehrere beschrieben worden sind.

PATERNO und SCICHLONE (Gazz. Chim. 11. 55) haben die Versuche des Vf's. mit Cymol wiederholt und erklären, nicht den von dem Vf. angegebenen Cuminaldehyd, sondern geringe Mengen von Körpern erhalten zu haben, welche bei verschiedenen Temperaturen sieden und zu den Acetonen gehören sollen. Man weiß jetzt, daß die Cymole von verschiedener Darstellung nicht nur verschiedene isomere Cymole, sondern auch gesättigte Kohlenwasserstoffe und andere fremde Körper enthalten; der Vf. hat bereits im Jahre 1880 die Aufmerksamkeit hierauf gelenkt.

Es ist demnach nicht überraschend, daß verschiedene Cymole auch verschiedene Resultate geben. Des Vf's. Versuche waren mit Cymol aus Römischkümmelöl und solchen aus Terpentinöl durch Behandlung mit Schwefelsäure angestellt worden. Er hat sich überzeugt, daß das im Handel vorkommende Römischkümmelöl häufig nur ein Gemenge von Terebinkohlenwasserstoffen und wirklichem Öle ist, dessen Siedepunkt zwischen 176 und 225° schwankt.

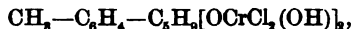
Der Vf. hält die Richtigkeit seiner Versuche aufrecht, da er durch die Regenerierung ihrer kristallisierten Disulfitverbindungen einen festen, bei 80° schmelzenden Cuminaldehyd, und einen flüssigen, bei 220° siedenden erhalten hat, welche beide an der Luft langsam oxydieren und Cuminsäuren geben, welche bei 51, resp. 128° schmelzen. PATERNO und SCICHLONE erhielten bei der Oxydation ihrer Flüssigkeiten Toluylsäure, und glauben hieraus schließen zu müssen, daß der Vf. nur Aceton unter den Händen gehabt habe, ohne zu bemerken, daß diese Thatsache auch mit der Formel eines Tolypropionaldehyds,  $CH_3-C_6H_4-CH_2-CH_2-COH$ , im Einklange steht. Bei einer neuerlich vorgenommenen Oxydation des Terecuminaldehyds hat der Vf. ein Gemenge von p-Toluylsäure und Terephtalsäure erhalten, was sehr gut mit der obigen Formel und mit der eines Isopropyl-derivates,  $CH_3-C_6H_4-CH(CH_3)-COH$ , übereinstimmt. Außerdem hat er noch Versuche mit Mesitylen und Amyltoluol gemacht.

Das Mesitylen, in seinem zehnfachen Gewichte Schwefelkohlenstoff gelöst, wurde durch  $CrO_2Cl_2$  gefällt, der Niederschlag:



wurde mit Schwefelkohlenstoff gewaschen, dann durch das gleiche Volum Wasser zersetzt und mit Äther geschüttelt, wodurch man eine ölige, campherartig riechende, bei 220 bis 222° siedende Flüssigkeit erhielt, deren Analyse die Formel  $C_9H_{10}O$  ergab. Dieser Körper ist also Mesitylenaldehyd; er bildet sich in fast theoretischer Menge. An der Luft oxydiert er sich ebenso rasch, als der Benzaldehyd, und giebt große harte Prismen von Mesitylsäure, welche durch die Analyse und durch ihren Siedepunkt charakterisiert wurde.

Das Amyltoluol, Siedep. 213—218° (Gemenge von Ortho und Para), wurde in gleicher Weise mit Chlorochromsäure behandelt und gab einen Niederschlag von der Formel:



welcher durch Wasser in ein Gemenge von Chromsalzen und isomeren Aldehyden von der Formel  $C_{12}H_{16}O$  gespalten wurde. Der Siedepunkt des letzteren betrug 230—245°. Diese Aldehyde, welche dem Amyltoluol entsprechen, verbinden sich sehr langsam mit Natriumdisulfit, reduzieren Silbersalze und destillieren mit Wasserdämpfen. Die Ausbeute ist sehr reichlich.

Phenetol und o- und p-Kresol geben mit  $CrO_2Cl_2$  Verbindungen, welche durch Wasser zersetzt werden. Die Zersetzungsprodukte sind in Alkalien löslich, in Säuren unlöslich und scheinen chinonartiger Natur zu sein. Werden diese Körper in der Wärme mit einer Auflösung von schwefliger Säure behandelt, so haben sie nach dem Trocknen die Zusammensetzung  $C_8H_8O_4$  (aus Phenetol),  $C_7H_8O_3$  (aus o-Kresol) und  $C_{14}H_{10}O_3$  (aus p-Kresol).

Das Styrol giebt mit  $CrO_2Cl_2$  eine regelmäßige Verbindung, deren Spaltung mit Wasser aus Mangel an Material noch nicht studiert werden konnte. (C. r. 97. 909—11. [22.]\* Oktober.)

## 5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

**A. Andouard**, Über *Guano vom grünen Vorgebirge*. Die mittlere Zusammensetzung wurde gefunden: 15,21 Wasser, 0,28 organischer Stickstoff, 0,04 ammoniakalischer Stickstoff, 10,63 organische Substanz, 11,37 Phosphorsäure, 20,49 Kalium, Magnesium, Eisenoxyd, 0,92 in Wasser lösliche Salze, 41,06 Kieselsäure und Silikate. (C. r. 97. 858—59. [15.\*] Oktober.)

**Balland**, *Untersuchungen über das Mehl*. III. Teil. Das Getreide enthält ein Ferment, welches sich in der Nähe des Embryo befindet. Dasselbe ist unlöslich und besitzt die Eigenschaften der geformten Fermente. Es widersteht einer trocknen Hitze von 100°; durch siedendes Wasser wird es gestört. Wasser und Feuchtigkeit sind zu seiner Entwicklung nötig. Bei 25° entwickelt es sich am besten. Es wirkt auf Kleber ein und macht denselben flüssig. Durch geschicktes Mahlen bleibt dieses Ferment zum großen Teile in der Kleie. Das Mehl enthält davon um so weniger, je feiner es ist. Die saure Beschaffenheit alter Mehle ist nicht, wie man angenommen hat, die Ursache von dem Verschwinden des Klebers, sondern vielmehr die Wirkung davon. Der Kleber scheint im Getreide in derselben Menge vorhanden zu sein, als das Stärkemehl. Der Vf. glaubt nicht, daß es das Resultat der Einwirkung des Wassers auf eine eigentümliche *glutenogene* Substanz ist.

Die Versuche, welche man zur Stütze dieser Ansicht angeführt hat (PELIGOT, *Chimie appliquée à l'Agriculture* 376. Paris 1883) können auf andere Weise erklärt werden. Der Vf. hat gezeigt, daß der Kleber verschiedene Mengen Wasser enthält, und daß gewisse Körper, z. B. Kochsalz, sich seiner Desaggregation widersetzen, während andere, z. B. verdünnte Essigsäure, dieselbe beschleunigen. (C. r. 97. 651—52. [10.\*] Sept.)

**N. Tschirwinsky**, *Zur Frage über die Fettbildung im tierischen Organismus*. (L. Vers.-Stat. 29. 317—42.)

**H. Schulz**, *Die antiseptischen Eigenschaften der Citronensäure*. Der Vf. fand, daß Citronensäure im Stande ist, den Eintritt von Fäulnisprozessen hinauszuschieben, und daß sie für niedere Organismen ein ziemlich intensives Gift ist; Schimmelbildung vermag sie nicht zu verhindern; im Gegenteil, Citronensäurelösungen schimmeln sehr leicht. Dem Natronsalze geht jede Einwirkung auf Fäulnisprozesse ab, dagegen gelang es, beim Kaninchen nach subkutaner Injektion von 2,0 Natriumcitrat den Eintritt der Akme des durch vorherige Einspritzung von Heujauche künstlich erzeugten Fiebers zeitlich hinauszuschieben. Die gewonnenen Thatsachen erklären nach Vf. die zuweilen nach Citronensäure beobachteten therapeutischen Erfolge. (Deutsche mediz. Wochenschr. 1883. Nr. 27; Med. Centralbl. 21. 688.)

## Bericht über eine Arbeit von Raoult, unter dem Titel: Allgemeines Gesetz über das Erstarren der Lösungsmittel,

von

CAHOURS, BERTHELOT und DEBRAY.

Wasser, welches irgend eine salzige Substanz in Lösung enthält, erstarrt bei niedrigerer Temperatur als reines Wasser. Diese Thatsache war schon den Physikern des vorigen Jahrhunderts bekannt, und im Jahre 1788 zeigte der englische Physiker BLADGEN, daß die hierdurch hervorgebrachte Erniedrigung des Erstarrungspunktes proportional der Menge der aufgelösten Substanz ist. Seit dieser Zeit haben verschiedene andere Experimentatoren — DESPRETZ, LEON DUFOUR, RÜDORFF und neuerlich DE COPPET — das BLADGEN'sche Gesetz mehrfach bestätigt; RÜDORFF hat sogar gewisse Ausnahmen desselben durch den Umstand erklärt, daß die betreffenden Salze in der Lösung, sei es als Anhydride, sei es als Hydrate, vorhanden sind. Nimmt man an, daß das Hydratwasser der letzteren einen integrierenden Teil der gelösten Substanz bildet, so wird auch in diesen Fällen die Temperaturerniedrigung nahezu proportional dem Gewichte der gelösten Substanz.

Hiermit stimmt auch DE COPPET's Ansicht überein, nur muß man nach ihm in gewissen Fällen annehmen, daß das wasserhaltige Salz in der Flüssigkeit teilweise zersetzt wird; oder mit anderen Worten: daß es sich in der Flüssigkeit in der Weise dissociiert, daß die Lösung zugleich wasserfreies und wasserhaltiges Salz enthalten kann. Für derartige Substanzen allein scheint das BLAGDEN'sche Gesetz zu versagen; es stimmt dagegen sehr genau für wasserfreie Salze und beständige Hydrate und bietet aus diesem Grunde ein Mittel dar, um die Dissociation der zersetzbaren Hydrate zu studieren.

Wenn man sich dieses Gesetzes bedient, um die Erniedrigung der Erstarrungstemperatur in einer wässrigen Lösung, welche ein Molekül einer Substanz enthält, zu berechnen, so findet man, wie DE COPPET bemerkt, daß diese Temperaturerniedrigung für alle salzartigen Substanzen von analoger chemischer Zusammensetzung gleich ist. So geben die Chloride von Kalium und Ammonium, ebenso die Bromide und Jodide, wenn sie in Mengen Wasser, die ihrem Molekulargewichte proportional sind, gelöst werden, Lösungen, welche nahezu um gleichviel Temperaturgrade unter dem Gefrierpunkte des Wassers erstarren. Für die Chloride fand DE COPPET unter diesen Voraussetzungen Temperaturerniedrigungen, welche zwischen  $3,36$  und  $3,52^{\circ}$ , für die Nitrate von Kalium und Natrium zwischen  $2,46$  und  $2,70^{\circ}$  variieren.

Hieraus ergibt sich, daß die Erniedrigung des Erstarrungspunktes schon zu wiederholten Malen Gegenstand wichtiger Untersuchungen gewesen ist, doch waren dieselben nicht ausreichend, um ein allgemeines Gesetz aufzustellen. Alle Untersuchungen bezogen sich bis dahin nur auf wässrige Lösungen, und organische Substanzen waren noch gar nicht in den Bereich derselben gezogen worden.

Neuerlich hat nun RAOULT (S. 33) diese Lücke auszufüllen unternommen. Seine Untersuchungen erstrecken sich auf eine größere Zahl von Lösungsmitteln, sowie auf mineralische und organische Substanzen der verschiedensten Art. Als Lösungsmittel dienen: Benzol (Erstarrungspunkt  $4,96^{\circ}$ ), Nitrobenzol ( $5,28^{\circ}$ ), Äthylendibromid ( $7,92^{\circ}$ ), Ameisensäure ( $8,52^{\circ}$ ), Essigsäure ( $16,75^{\circ}$ ). RAOULT arbeitete stets mit Lösungen von solcher Verdünnung, daß bei deren Erstarrung das Lösungsmittel Krystalle abschied, welche vollkommen frei von der gelösten Substanz waren. Auf diese Weise wurden alle Fehler, welche etwa durch eine Übersättigung der Lösungen hätten hervorgebracht werden können, vermieden. Es konnte auch die Abscheidung einer hinreichend großen Menge von Krystallen des Lösungsmittels bewirkt werden, um bei der Temperaturbestimmung das Thermometer eine genügend lange Zeit mit einer schmelzenden Masse von konstanter Temperatur in Berührung zu lassen.

Die Temperaturerniedrigung, welche am Thermometer zwischen dem reinen Lösungsmittel und der Lösung beobachtet wurde, überstieg nicht  $2^{\circ}$ ; allein da die Temperaturdifferenz auf  $\frac{1}{200}$  genau bestimmt werden konnte, so dürfte eine für Untersuchungen dieser Art hinreichende Genauigkeit erzielt worden sein. Indessen ist die Grenze der Beobachtungsfehler doch vielleicht ein wenig höher, als RAOULT annimmt, ein Umstand, dessen Einfluß auf die Berechnung der Koeffizienten beachtet werden muß. Denn da man bei den Versuchen nicht immer genau die Molekulargewichte der betreffenden Körper in Lösung bringen kann, so muß man sich der Rechnung bedienen.

Die hauptsächlichsten Ergebnisse der Arbeit von RAOULT sind folgende:

*Jeder feste, flüssige oder gasförmige Körper, welcher in einer Flüssigkeit von bestimmtem chemischen Charakter gelöst ist, erniedrigt den Erstarrungspunkt der letzteren.*

Diese Thatsache, deren Ursache zu erörtern, von Interesse sein würde, kann

als ganz allgemeingültig betrachtet werden; die beobachteten Ausnahmen sind scheinbar und leicht zu erklären. So tritt z. B. bei Essigsäure, welche etwas Wasser enthält, eine Erhöhung des Gefrierpunktes ein, wenn man etwas Zinnchlorid zusetzt. Letzteres bemächtigt sich des Wassers und bildet damit ein Hydrat mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , und die Erniedrigung des Erstarrungspunktes der krystallisierbaren Essigsäure, welche durch dieses Hydrat veranlaßt wird, ist geringer als die durch die zwei Moleküle Wasser allein hervorgebrachte.

Man kann es daher jetzt als bestimmt aussprechen, *daß von zwei Proben eines Körpers diejenige die reinere ist, deren Erstarrungs- oder vielmehr Schmelzungspunkt höher liegt.*

Diese Regel ist bis jetzt von den Chemikern für gewisse Körper bereits angewendet worden, doch war es nötig, ihre Allgemeingültigkeit durch zahlreiche Versuche zu beweisen, was durch RAOULT geschehen ist.

Das zweite Resultat, welches sich aus den Beobachtungen von RAOULT ergibt, ist noch wichtiger: *„die molekulare Temperaturerniedrigung ist für jedes Lösungsmittel nahezu konstant.“* Sie variiert für die meisten organischen Verbindungen, welche in Essigsäure ohne Zersetzung löslich sind, zwischen 36 und 41, beträgt also im Mittel etwa 39. Für Ameisensäure ist das Mittel 29, für Benzol 50, für Nitrobenzol 73 und für Äthylendibromid 119. Die Abweichungen um die betreffenden Mittel sind nicht sehr bedeutend; allein es giebt Substanzen, welche eine weit geringere molekulare Temperaturerniedrigung bewirken. Nach RAOULT würde diese etwa die Hälfte der mittleren Ziffer betragen, welche er als den normalen Wert annimmt. Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate, die Aldehyde, die Ketone, die wasserfreien Säuren, die Glykoside und die Alkaloide bewirken in Flüssigkeiten, außer dem Wasser, die größte Erniedrigung. Die Alkohole, Phenole und Säuren veranlassen nur eine halb so große Erniedrigung. Endlich besteht zwischen den starken und schwachen Säuren eine ähnliche Differenz. Indessen ist der Platz, welchen der Vf. mehreren dieser Säuren anweist, nicht der, welcher ihm nach chemischen Begriffen zukommt, und man darf im allgemeinen der Klassifikation keine allzu große Bedeutung beilegen, indem die Vielfältigkeit der Versuche ohne Zweifel noch Änderungen ergeben wird. Dagegen kann man annehmen, daß an den allgemeinen, von RAOULT aufgestellten Regeln weitere Untersuchungen nichts mehr ändern werden. Seine Versuche sind sehr zahlreich und beziehen sich auf Körper von sehr verschiedener Zusammensetzung und genügend festgestellten Formeln, um die Allgemeinheit des Gesetzes als gültig erscheinen zu lassen, welches sich nun mehr in folgender Weise formulieren läßt.

*Wenn man die molekulare Erniedrigung bestimmt, welche nicht in einem gleichen Gewichte, sondern in einer gleichen Zahl, z. B. 100 Molekülen, der verschiedenen Lösungsmittel hervorgebracht wird, so daß also die Zahl der Moleküle des Lösungsmittels 100 mal größer ist, als die des gelösten Körpers, so ist die Erstarrungspunktserniedrigung unabhängig von der Natur des gelösten Körpers und des Lösungsmittels.*

Die Erstarrungspunktserniedrigung kann nach dieser Hypothese durch den Quotienten ausgedrückt werden, welchen man erhält, wenn man die molekulare Erniedrigung einer Substanz durch das Molekulargewicht des Lösungsmittels dividiert. Beschränkt man sich auf diejenigen Substanzen, welche die höchste Erniedrigung zeigen, so ergibt sich folgende Zusammenstellung:

| Lösungsmittel   | Molekulargewicht<br>des Lösungsmittels<br>$P$ | Molekulare Erniedrigung, bezogen auf<br>100 Mol. des Lösungsmittels | $\frac{A^*}{P}$ |
|-----------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Ameisensäure    | 46                                            | 29                                                                  | 0,63            |
| Essigsäure      | 60                                            | 39                                                                  | 0,65            |
| Benzol          | 78                                            | 50                                                                  | 0,64            |
| Nitrobenzol     | 123                                           | 73                                                                  | 0,59            |
| Äthylendibromid | 188                                           | 119                                                                 | 0,63            |

Diese Werte von  $\frac{A}{P}$  sind nahezu konstant. RAOULT erblickt hierin eine natürliche Konsequenz der Gleichheit der molekularen Erniedrigungen, welche durch verschiedene Körper in ein und derselben Flüssigkeit hervorgebracht werden: „welches auch die Art der Einwirkung zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und denen des gelösten Körpers sein mag, so scheint sie jedenfalls eine reciproke zu sein, und wenn diese Wirkung unabhängig von der Natur des gelösten Körpers ist, so scheint sie auch unabhängig von dem Lösungsmittel zu sein.“

Man kann die Schlussfolgerung von RAOULT zugeben, insoweit sie sich auf organische Körper und Lösungsmittel organischer Natur bezieht. Was aber die Allgemeingültigkeit dieses Gesetzes einschränkt, das sind die Ausnahmen, welche sich beim Auflösen mineralischer Körper in Wasser zeigen. Organische Substanzen bewirken beim Auflösen in Wasser eine Erniedrigung, welche ungefähr 20 beträgt und die RAOULT als die Hälfte der durch die meisten Salze hervorgebrachten betrachtet. Aber die Zahlen 20 und 40 scheinen nicht die genauen Mittelzahlen für alle Körper zu sein: die beobachteten Resultate zeigen untereinander zu große Abweichungen, als daß man daraus überhaupt eine Mittelzahl ziehen könnte.

Aber wenn man selbst dieses Mittel als zulässig annimmt, so müßte man, um das Gesetz auch für das Wasser gültig zu machen, weiter annehmen, daß das Molekulargewicht des letzteren 72 ist, d. h. daß das Molekül des flüssigen Wassers aus vier chemischen Molekülen besteht:  $(\text{H}_2\text{O})_4 = 4 \times 18$ .

An sich erscheint es nicht unzulässig, die festen und flüssigen Moleküle als kondensierte Polymere der dampfförmigen zu betrachten, für welche man das Molekulargewicht zu bestimmen pflegt. Das physikalische Molekül kann von dem chemischen verschieden sein, allein dann wäre es immerhin seltsam, daß die Lösungsphänomene eine derartige Verschiedenheit nur für das Wasser erkennen lassen.

Trotz dieser Einschränkungen ist die Arbeit von RAOULT beachtenswert. Sie enthält eine große Zahl sorgfältig ausgeführter Beobachtungen, welche schon jetzt zu Relationen führen, die eine unmittelbare Anwendung finden können. Die Erstarrungspunkterniedrigung bietet ein leichtes Mittel zur Kontrolle der Molekulargewichtsbestimmungen für gewisse, durch die Wärme zersetzbare Körper, sowie für solche, deren Reaktionen zu verwickelt sind, um daraus die Formel mit Sicherheit ableiten zu können. In einer anderen Abhandlung, die der oben genannten Kommission ebenfalls zur Beurteilung vorgelegen hat, bedient sich RAOULT der Erstarr-

\* Die Körper, welche die geringste Erniedrigung hervorbringen, würden natürlich zu einem halb so großen Werte von  $\frac{A}{P}$  führen.

rungepunktserniedrigung durch Säuren und Salze, um die wichtige Frage der Teilung der Säuren und Basen innerhalb einer Lösung zu studieren (S. 244), welche man bisher nur auf thermochemischem Wege erörtern konnte, und glaubt hierdurch auf einem ganz anderen Wege ebenfalls zu Resultaten zu gelangen. Die ersten Versuche RAOULT's werfen neue Fragen über die relative Energie der Säuren auf; allein diese Untersuchungen sind noch zu wenig vorgeschritten, um jetzt schon über die Resultate aburteilen zu können. Auf alle Fälle ist es ein Fortschritt, daß der Wissenschaft eine neue Methode geliefert ist, welche in vielen Fällen zur Kontrolle und Ergänzung der Resultate dienen kann. Auch dürfte RAOULT im Rechte sein, wenn er glaubt, daß hierdurch ein neues Mittel zur Bestimmung der Reinheit der Substanzen etc. gegeben sei. (C. r. 97. 825—31. [15.\*] Oktober.)

### Kleine Mitteilungen.

**Gewinnung und Verarbeitung der Stafsfurter Kalisalze**, von H. PRECHT. *Abramsalze.* Der Carnallit ( $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  mit 26,76 p. c.  $\text{KCl}$ , 34,50 p. c.  $\text{MgCl}_2$  und 38,74 p. c.  $\text{H}_2\text{O}$ ), welcher bei etwa 25 m Mächtigkeit das Hangende des Salzlagers bildet, ist mit Steinsalz und Kieserit ( $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  mit 87,1 p. c. Magnesiumsulfat) so durchwachsen, daß die Carnallitregion durchschnittlich 55 p. c. Carnallit, 26 p. c. Steinsalz, 17 p. c. Kieserit und 2 p. c. Anhydrit mit Thon enthält. In dem Carnallit eingemengte Knollen von Boracit  $2(\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_{10} + \text{MgCl}_2)$  werden durch Ausklauben gewonnen.

Der Quantität nach tritt der Kainit ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ ) gegen den Carnallit bedeutend zurück. In der Mitte der sechziger Jahre im anhaltinischen Bergwerke aufgefunden, hoffte man denselben auf Kaliumsulfat mit Vorteil benutzen zu können, erhielt aber wegen seines hohen Preises kein zufriedenstellendes Resultat, bis derselbe nach weiteren Aufschlüssen in Neustaßfurt, Staßfurt und Achenbach billiger wurde. Als Mineralien von primärer Bildung sind anzusehen: Steinsalz, Anhydrit, Polyhalit ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $2\text{CaSO}_4$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ ), Carnallit, Boracit oder Staßfurtit und Douglasit ( $2\text{KCl}$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ ), letzterer nur in Spuren gefunden und fast vollständig durch Zersetzung des Krystallwassers bei Gegenwart von  $\text{MgO}$  in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{H}$  übergegangen, welcher letzterer beim Anhauen des Carnallits in großen Quantitäten aus demselben ausströmte. Von sekundärer Bildung durch Zersetzung vorstehender Mineralien finden sich Kainit, Sylvit ( $\text{KCl}$ ), Tachhydrit ( $\text{CaCl}_2$ ,  $2\text{MgCl}_2$ ,  $+12\text{H}_2\text{O}$ ), Bischofit ( $\text{MgCl}_2$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ ), Krugit ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $4\text{CaSO}_4$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ ), Reichardtīt ( $\text{MgSO}_4$ ,  $7\text{H}_2\text{O}$ ), Glauberit ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), Astrakanit ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$ ).

*Förderung der Kalisalze.* Dieselbe geschieht auf acht Schächten von 3—400 m Tiefe, zu denen in kurzem noch drei Schächte kommen werden. Der preussische Fiskus besitzt zwei Schächte in Staßfurt und einen zwischen Staßfurt und Neustaßfurt, der anhaltinische Fiskus zwei Schächte in Leopoldshall, die Gewerkschaft Neustaßfurt einen Schacht in Förderung und einen, welcher noch im Laufe des Jahres in Betrieb gesetzt wird; die Aktiengesellschaft „Konsolidierte Alkaliwerke“ in Westeregeln zwei, und die „Mineral-Salts-Produktion und Moorland-Reclamation Co.“ bei Aschersleben einen demnächst in Betrieb kommenden Schacht.

*Abbau der Kalisalze.* Man hat seit 20 Jahren Pfeilerbau betrieben auf mehreren, schräg übereinander liegenden Sohlen, durch Querschläge mit dem Schachte verbunden. Die Sohlen haben auf einigen Werken bereits eine Länge von mehreren Kilometern erreicht. Die Abbauörter werden querschlägig zur Sohle bei 9 m Breite und 8—14 m Höhe getrieben, zwischen denselben bleibt ein Pfeiler von 6 m und zwischen den einzelnen Sohlen eine Schweben von 6 bis 8 m Stärke als Stütze für die darüber befindlichen Gebirgsschichten. Da trotz der Pfeiler in größerer Tiefe Brüche entstanden sind, die sich über Tage durch Einsinkung der Erdschichten bemerklich gemacht haben und mit dem Pfeilerbau nur etwa 40 p. c. Carnallit gewonnen werden, somit 60 p. c. in der Grube stehen bleiben, so baut der preussische Fiskus neuerdings die Pfeiler vollständig ab und füllt die Hohlräume mit aus dem älteren Steinsalzlager gewonnenem Steinsalze aus. Zwar verdoppeln sich die Förderungskosten dadurch, aber es wird dabei eine vollständige Gewinnung der in nationalökonomischer Beziehung wertvollen Naturprodukte erreicht.

Im Steinsalze selbst bietet der Pfeilerbau mit 22 m breiten Abbauörtern und 15 m Pfeilern genügende Sicherheit. Die Gewinnung der Salze geschieht mittels Bohrens (Maschinen von LISBET und mit komprimierter Luft) und Schießens mit Sprengpulver oder einem Gemische von Natronsalpeter und Kohle.



**Aufbereitung.** Die vier im Betriebe befindlichen Salzbergwerke liefern sämtlich Carnallit; Kainit und Steinsalz werden gegenwärtig nur von der Gewerkschaft Neustaßfurt und den preussischen Bergwerken gefördert. Carnallit und Kainit trennt man in der Grube möglichst von wertlosen Beimengungen (Kieserit und Steinsalz), fördert sie dann in Wagen von 12—16 Ctrn. Inhalt zu tage, mahlt 5 p. c. des Carnallits zur Erzielung einer Durchschnittsprobe für die chemische Untersuchung und giebt das übrige in Stücken an die Chlorkaliumfabriken. Kainit und Steinsalz werden an den Gruben gemahlen, und zwar auf Kaffeemühlen ähnlichen Vormühlen, dann auf Mühlen mit französischen Mühlsteinen bis 3—0,5 mm Korn. Außerdem geschieht zu Neustaßfurt das Zermahlen des Kainits mit Steinbrechern und Schleudermühlen. Die zu Neustaßfurt, Staßfurt und Leopoldshall vorhandenen 39 Vormühlen und 48 Paar Mahlsteine liefern an 30 000 Ctr. Mahlgut pro Tag. In den Jahren 1876—1880 hat die Produktion betragen: 96 856 t Steinsalz, 643 363 t Carnallit und Kieserit, 55 773 t Kainit und 84 t Boracit. Im Jahre 1882 betrug die Gesamtförderung über 20 Mill. Ctr. bei 3500 Arbeitern.

**Verarbeitung der Rohmaterialien.** Diese beschränkt sich auf Carnallit, Kainit und Kieserit.

1. **Carnallit**, zu dessen Verarbeitung auf Chlorkalium die erste Fabrik 1861 von Dr. FRANK gegründet worden, wird zur Zeit in 18 Fabriken in Staßfurt (Harburg-Staßfurt, F. W. BERCK, BEIT und PHILIPPI, LINDEMANN und Co., Staßfurter chemische Fabr.), in Leopoldshall (Ascania, Concordia, MAIGATTER-GREEN u. Co., MÜLLER und ALLIHN, FR. MÜLLER, C. NELTE-FAULWASSER u. Co., SCHACHNOW und WOLFF, C. KIETZ, Verein chem. Fabriken, VORSTER und GRÜNEBERG), in Westeregeln (Konsolid. Alkaliwerke), in Hecklingen (WÜSTENHAGEN u. Co.) und in Schönebeck (F. A. ROB. MÜLLER u. Co.) verarbeitet.

Die Chlorkaliumfabrikation umfaßt folgende Operationen:

Transport des zwischen Steinbrecher oder Mühlen zerkleinerten Salzes mittels Elevatoren in hochstehende, siedend heiße Salzlösung, vorzugsweise Chlormagnesiumlauge enthaltende Lösekessel von etwa 12 cbm Fassungsraum unter Zuführung von gespanntem Wasserdampf, Ablassen der heißen Lösung von 1,32 spez. Gewicht von ungelöstem Steinsalze, Kieserit und Thonschlamm in Klärgefäße, dann in eiserne Krystallisiergefäße behufs Ausscheidung von Chlorkalium und Chlornatrium, Eindampfen der Mutterlauge bis zu solcher Konzentration, daß das KCl als künstlicher Carnallit auskrystallisiert und nur ein Prozent in Lösung bleibt, Lösen desselben in heißem Wasser und Auskrystallisierenlassen von KCl, Waschen des KCl von beiden Krystallsationen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zur Entfernung von  $MgCl_2$  und teilweise  $NaCl$ , Trocknen in Kalzinieröfen oder auf durch Dampf erwärmten Darren; Verwendung der zweiten Mutterlauge zum Aufkochen von Rohsalz.

Ausbringen 75—85 p. c. KCl aus dem im Rohsalze enthaltenen KCl, Rest im Löserückstande, in der Endlauge und im Absatzschlamme, welcher zuweilen je nach der Qualität des Rohsalzes soviel Salz enthält, daß er, kalzinirt und gemahlen, als Düngesalz mit 18—24 p. c. KCl in den Handel geht, 6,25 Ctr. 16prozent. Rohsalz geben bei 20 p. c. Verlust 1 Ctr. 80 prozent. KCl; Inhalt der Krystallisiergefäße von 350 cbm zur Verarbeitung von täglich 1000 Ctr. Rohsalz. Anwendung des KCl zur Darstellung von Kalisalpeter (80 prozent. KCl), von Pottasche (hierzu reines, möglichst chlornatriumfreies Produkt, welches erfolgt, wenn man die heiße Rohlauge mit Wasser verdünnt, wo dann fast reines Chlorkalium auskrystallisiert), in der Landwirtschaft etc.

2. **Kieserit** aus dem Löserückstande vom Carnallit. Lösen des  $NaCl$ , wobei der schwer lösliche Kieserit zu Schlamm zerfällt, welcher durch Aufnahme von Wasser nach einigen Stunden erhärtet und, in Wasser löslich, in geformten, 25 kg schweren Blöcken in den Handel geht, falls nicht aus gelöstem Kieserit reines Bittersalz in Krystallen mit 7 Mol. Krystallwasser erzeugt wird. Wird eine aus dem Löserückstande gewonnene konzentrierte  $NaCl$  und  $MgSO_4$  enthaltende Lauge auf flachen hölzernen Kühlschiffen der Wintertemperatur, unter  $0^\circ$ , ausgesetzt, so krystallisiert Glaubersalz aus, und Chlormagnesium bleibt zurück.

3. **Kainit**. Wird teils im rohen Zustande (durchschnittl. mit  $24 K_2SO_4$ ,  $16,5 MgSO_4$ ,  $13 MgCl_2$ ,  $31 NaCl$ ;  $14 H_2O$ , 1,5 Gips und Thon) gemahlen und als Düngesalz verwendet oder nach den patentierten Methoden von BOESCHE und BRÜNJES (Verein chem. Fabrik zu Leopoldshall), von DUPRÉ und HAKE (Staßfurter chem. Fabrik) oder von H. PRECHT (Salzbergwerk Neustaßfurt) auf Kaliummagnesiumsulfat mit 50 p. c.  $KSO_4$  und 3 p. c. Cl sowohl für die Landwirtschaft, als auch für die Industrie (Pottaschefabrikation u. a.) verarbeitet. Die Erzeugung von reinem Kaliumsulfat aus diesem Doppelsalze ist bis jetzt auf einfache Weise noch nicht recht gelungen. PRECHT hat Kainit zur Alaunfabrikation benutzt.

4. **Chlormagnesiumlauge**. Die vollständige Verwertung der in großer Menge bei der Chlorkaliumfabrikation erfolgenden Lauge ist noch nicht gelungen, und fließt dieselbe größtenteils in die Bode. Teilweise Benutzung nach dem Eindampfen im geschmolzenen Zustande auf festes Chlormagnesium, teils, etwa  $\frac{1}{8}$ , auf Brom (Gewinnung von etwa 0,2 p. c.) durch Destillation

der heißen Lauge mit Schwefelsäure und Braunstein in Sandsteingefäßen oder in den Ver. chem. Fabriken zu Leopoldshall in kontinuierlicher Weise durch Einleiten von Chlor. (PRECHT, die Salzindustrie von Staßfurt und Umgegend; Staßfurt 1883; durch Berg- und Hüttenm.-Ztg. 42. 334—335.)

**Neue photoelektrische Batterie**, von SAUER. Diese Batterie besteht aus einem vier-eckigen Glasgefäße, welches eine Lösung von 15 Tln. Kochsalz und 7 Tln. Kupfervitriol in 106 Tln. Wasser enthält; in demselben befindet sich ein poröses Gefäß mit Quecksilber. Von den beiden Elektroden ist die eine (Platin) in das Quecksilber, die andere (Schwefelsilber) in die Salzlösung eingestellt; beide sind mit einem Galvanometer in Verbindung gebracht, und das Ganze ist für gewöhnlich in einem Kasten verschlossen. Wird die Batterie dem Sonnenlichte ausgesetzt, so wird die Nadel des Galvanometers bis zu einer gewissen Stellung abgelenkt, und zeigt sich das Schwefelsilber als negativer Pol. Jede Änderung in der Lichtstärke, z. B. Vorüberziehen einer Wolke vor der Sonne wird von der Nadel angezeigt. Die Thätigkeit der Batterie beruht auf der Einwirkung des in der Salzlösung gebildeten Kupferchlorids auf das Quecksilber. Das entstandene Kupferchlorür reduziert das Schwefelsilber, doch geschieht dies nur unter dem Einflusse des Sonnenlichtes. (Elektrotechn. Ztschr.; Pol. Notizbl. 38. 267.)

**Patente:** O. OKHLER, Merane, Sachsen. Verfahren zur Herstellung eines Fußbodenglanz-wachses. 1 kg Paraffin und 25 g gelbes Palmöl werden mit 5 g Nitrobenzol versetzt. (D. P. 14584. 22. Sept. 1880.) — J. F. PARKER, Gruveley Hill bei Birmingham. *Fabrikation von Leucht- und Heizgas*. Destillation von Petroleum, Paraffinöl etc. mit Kalkhydrat. (E. P. 3695. 10. Sept. 1880.) — H. PRECHT, Neu-Staßfurt bei Staßfurt. Neuerungen in dem Verfahren zur Trennung des Chlornatriums und Chlormagnesiums vom Kaliummagnesiumsulfat im Kainit. (D. P. 13521. 25. Mai 1880; Zusatz zu D. P. 10637. 5. Aug. 1879.) — H. PROUDHOMME, Putte Capellen, Belgien. *Sprengstoffe*. Pyronitrin, ein Stoff, welcher das gewöhnliche schwarze Sprengpulver ersetzen soll. Er enthält Nitrate, organische Stoffe, Cellulose, Glycerin etc. (E. P. 4200. 14. April 1881.) — M. PRUD'HOMME, Mühlhausen. Herstellung von Farbstoffen für Baumwolle, Wolle und Seide. Aus Anthrachinon, Alizarin, Anthrapurpurin, Flavopurpurin, Coerulein werden Nitrosubstitutionsprodukte dargestellt, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure die NO<sub>2</sub>-Gruppe gegen die SO<sub>3</sub>-Gruppe austauschen. Die hierdurch entstandenen Sulfosäuren, deren Salze, sowie die Hydroxylsubstitutionsprodukte sind die patentierten Farbstoffe. (D. P. 15616. 28. Jan. 1881.)

**Inhalt:** Andouard, A., Guano vom Kap Vert 746. — Balland, Untersuch. des Mehles 746. — Bauer, K., Umsetzungen tertiärer Alkyljodüre 744. — Beilby, G., Spez. Gewicht von Paraffin 740. — Berthelot, Kraft der explosiven Subst. 740. — Cahours, Berthelot und Debray, Allgemeines Gesetz über das Erstarren der Lösungsmittel 746. — Erlenmeyer, E. und A. Lipp, Synthese des Tyrosins 742; Bei der Synthese des Tyrosins gewonnene Derivate der Zimmtsäure 742. — Etard, Umwandlung der Kohlenwasserstoffe in die entsprechenden Aldehyde durch Chromsäure 744. — Friedrich, R., Monohalogen-substituierte Crotonsäuren 742. — Geuther, A., Neuer Abkömmling des Mannits 741. — Heckmann, J., Dinitrophenylacetessigester 744. — Herzfeld, A., Isomere Glykonsäuren 743. — Just, F., Einfl. des asymmetrischen Kohlenstoffatoms auf Äthane 741. — Kauder, E., Einw. von Fünffach-Chlorphosphor auf Succinylchlorid 742. — Kolbe, H., Kritisches chemische Gänge 738. — Lachowicz, Br., Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe 740; Gallisches Petroleum 740. — Mac Leod, Verdampfung im Vakuum 738. — Menschutkin, N., Bestimmung der Isomere der Säuren durch die Anfangsgeschwindigkeit ihrer Ätherifikation 743. — Morley, H. F. und W. J. Saint, Thioalsäureäther 744. — Müller-Ersbach, W., Die aus der Dichtigkeit abgeleitete Verwandtschaft einiger Gruppen von Verb. 740. — Oehler, O., Herstellung eines Fußbodenglanzwachses 752. — Parker, J. F., Fabrikat. von Leucht- und Heizgas 752. — Precht, H., Staßfurter Kalksalze 750; Neuerungen in dem Verfahren zur Trennung des Chlornatriums und Chlormagnesiums vom Kaliummagnesiumsulfat im Kainit 752. — Proudhomme, H., Sprengstoffe 752. — Prud'homme, M., Herstellung von Farbstoffen für Baumwolle, Wolle und Seide 752. — Ramsay, W., und S. Young, Einfl. des Druckes und der Temperatur auf die Verflüchtigung fester Körper 737. — Roser, W., Isopropylbernsteinsäure 743; Terebinsäure 743. — Sauer, Neue photoelektrische Batterie 752. — Schiff, R., Molekularvolumen flüssiger Subst. 738. — Schröder, M., Einw. von Kohlenoxyd auf Alkoholate 740. — Schulz, H., Antiseptische Eigenschaften der Citronensäure 746. — Tschirwinsky, N., Fettbildung im tierischen Organismus 746. — Weger, F., Gesättigte und ungesättigte Ester 740. — Widemann, C., Isolierungsmittel für Metalldrähte 738.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Hierzu ein Beiblatt.

# Chemisches Centralblatt.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische u. technische Chemie.

1883.

Beiblatt.

21. November.

Alle auf das Beiblatt bezüglichen Mittheilungen, Anfragen und Zusendungen sind zu richten an die Buchhandlung LEOPOLD VOSS in Hamburg, Hohe Bleichen 18.

Inserate werden mit 20 Pf. für die gespaltene, mit 40 Pf. für die durchlaufende Petit-Zelle berechnet. Bei größeren Inseraten und mehrmaligen Wiederholungen tritt entsprechende Ermäßigung des Preises ein. Beilagen nach Übereinkunft.

## Neu erschienene Bücher.

**Ambühl, G.**, Die Lebensmittelpolizei. Anleitung z. Prüfg. u. Beurtheilg. von Nahrungs- und Genußmitteln. 8. Leipzig. M. 3.—.

**Bayley, T.**, A Pocket Book for Chemists and Chemical Manufacturers. 3. edit. oblong. 32. London. geb. 5 s.

**Bernou, E.**, Étude de l'écorce de sapotillier. 8. (16 pag.) Paris. S. A. aus Journal d. pharm. Septb. 1883.

**Böckmann, F.**, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden der Groß-Industrie, der Versuchstationen und Handelslaboratorien. 2 Bde. 8. Berlin. M. 16.— Geb. M. 18.—.

**Deshayes, L.** Hygiène au congrès de Genève. 8. (30 p.) Rouen.

**Drechsel, Prof. Dr. E.**, Chemie d. Absonderungen und Gewebe. gr. 8. Leipzig. M. 6.50. A. u. d. T. Hermann's Physiologie. V. Bd. 2. Th. 2. Lfg.

**Drogisten-Kalender**, deutscher. Hrsg. v. E. Freise. 4. Jahrg. 16. Braunschweig. Geb. M. 2.50.

**Ferrand, E.**, Aide-mémoire de pharmacie, vademecum du pharmacien à l'officine et au laboratoire. 3. édit., compren. les médicaments nouveaux et les Formules introduites récemment en thérapeutique. Première partie. 18. (p. 1 bis 396.) Avec fig. Paris. Komplet in 2 Bden. 6 Fr.

**Five Hundred Practical Trade Receipts** (General, Remedial, Veterinary) for Chemists and Drugists, including approximate Formulae of several Proprietary Articles. 8. (82 p.) London. 2 s. 6 d.

**Gebhart, G.**, Travaux des conseils d'hygiène publique et de salubrité du département des Vosges pendant l'année 1882. 8. (133 p.) Epinal.

**Gonod**, Compte rendu des travaux des conseils d'hygiène et de salubrité publiques du département du Puy-de-Dôme pendant l'année 1881—82. 2. livrais. 8. (55 p.) Clermont-Ferrand.

**Husemann, A., A. Hilger und Th. Husemann**, Die Pflanzenstoffe in chemischer, physiologischer, pharmakologischer und toxikologischer Hinsicht. 2. Aufl. 3. Lfg. 8. Berlin. M. 6.—.

**Jahrbuch der Erfindungen und Fortschritte auf den Gebieten der Physik und Chemie, der Technologie und Mechanik, der Astronomie und Meteorologie.** Herausgeg. v. Bergrath Dr. F. Gretschel, Prof. a. d. Bergakademie in Freiberg, und Dr. G. Bornemann, Lehrer d. Chemie a. d. techn. Staatslehranstalten in Chemnitz. 19. Jahrg. 1883. Mit 27 Holzschnitten im Text. Leipzig. M. 6.—.

**Kalender f. Elektrotechniker.** Hrsg. von E. Rohrbeck. 1. Jahrg. 1884. 16. Berlin. Geb in Lnwdb. M. 1.—; in Ldr. M. 3.50.

**Kobell, F. v.**, Tafeln zur Bestimmung der Mineralien mittelst einfacher chemischer Versuche auf trockenem und nassem Wege. 12. Aufl. von K. Pebbecke. gr. 8. München. M. 2.—.

**Monillefert, P.**, Notice sur l'application du sulfocarbonate de potassium aux vignes phylloxérées. 32. (16 p.) Paris.

**Notice sur les eaux minérales sulfureuses et ferrugineuses du Maska, commune de Castéra-Verduzan, canton de Valenca, (Gers.)** 8. (24 pag. et planche). Auch.

**v. Pettenkofer und v. Ziemssen's Handbuch d. Hygiene, I. Theil.** 2. Abthlg. 1. Heft: Fermente und Mikroparasiten von Prof. Dr. C. Flüge. Mit 65 Abbildungen. gr. 8. Leipzig. M. 6.—.

**Piedboeuf, J. L.**, Petroleum Central-Europas, wo es entstanden ist, mit specieller Anwendung auf die deutsche Petroleum-Industrie. gr. 8. Düsseldorf. M. 3.—.

**Ralfe, C. H.**, Clinical Chemistry: an Account of the Analysis of Blood, Urine, Morbid Products, etc. With an Explanation of some of the Chemical Changes that occur in the Body in Disease. Illustrated with 16 Engravings. 12. (302 pag.) London. 5 s.

**Rapport général** sur les travaux des conseils et commissions d'hygiène publique et de salubrité du département de l'Aisne pendant l'année 1882. 8. (111 p.) Avec tableaux. Laon.

**Renard, A.**, Traité des matières coloriantes du blanchiment et de la teinture du coton. 8. et album. Paris. Fr. 20.—

**Schwartz, Th.**, Ingenieur. Katedismus der Heizung, Beleuchtung und Ventilation. Mit 159 in d. Text gedruckten Abbildungen. 17 Bogen N. 8. Orig. 8b. Leipzig. M. 3.—

**Smith, E. G.**, Über die Einwirkung des Broms auf Anhydropropionylphenyldamin. gr. 8. Göttingen. M. —. 60.

**Troost, L.**, Précis de chimie conforme aux nouveaux programmes. 16. édit. 18. (348 p.) Avec 222 fig. Paris. Fr. 3.—

**Tumlirz, O.**, Die elektro-magnetische Theorie d. Lichtes. gr. 8. Leipzig. M. 2.40.

**Wurtz, A.**, Notice sur la vie et les travaux de Frédéric Woehler. 8. (13 p.) Paris. S. A. aus Revue scientif.

### Vermischte Notizen.

Die freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie hat in ihrer Versammlung vom 28—30. September d. J. in München Vereinbarungen betreffs der Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen festgestellt und dieselben in einer Broschüre veröffentlicht (Nürnberg, Verl. v. G. P. F. Bieling [G. Dietz] 1883). Da wir dieselbe im *Repertorium* demnächst referierend wiedergeben, beschränken wir uns darauf, mitzutheilen, daß an der Versammlung teilnahmen als Vertreter der Bayerischen Staatsregierung: Oberregierungsrat Kahr in München und Obermedizinalrat Dr. v. Kerschensteiner, ebenda; als Mitglieder: Geh. Rat Dr. v. Pettenkofer-München, Direktor Dr. Aubry-München, Dr. F. W. Daferl-München, Dr. Emmerich-München, Dr. Halenke-Speyer, Th. Henkel-München, Hessert-Neuburg a. D., Prof. Dr. Hilger-Erlangen, Höchtlen-Dinkelsbühl, Dr. Holzner-Weihenstephan, Dr. Kayser-Nürnberg, Leybold-München, Dr. Lintner-Weihenstephan, Dr. List-Würzburg, Dr. Prior-Nürnberg, Dr. Schuster-München, Dr. Sendtner-München, Prof. Dr. Soxhlet-München, Prof. Dr. Stölzel-München, Dr. Hans Vogel-Memmingen, Dr. Hofmann-Leipzig als Gast. Als geschäftsführender Ausschuss für das Jahr 1883/84 ist gewählt: Hilger, Kayser, List. Als Referenten funktionierten folgende Mitglieder, auf Grund

deren Vorschläge die erwähnten Vereinbarungen getroffen wurden:

für Milch: Vogel, Soxhlet;  
 „ Mehl und Brod: Höchtlen, Hilger;  
 „ Trinkwasser: Emmerich, Hilger;  
 „ Butter, Schmalz: Sendtner;  
 „ Wein: Kayser, List;  
 „ Bier: Aubry, Prior, Holzner;  
 „ Thee: Hilger;  
 „ Kaffee, Kakao: Hilger;  
 „ Gewürze: Hilger;  
 „ Farben und mit solchen } Prior,  
   versehene Gegenstände } Kayser.

Eine mit ausführlichen Motivierungen versehene Ausgabe dieser Vereinbarungen befindet sich in Vorbereitung und wird demnächst im Buchhandel erscheinen. —

Das Reichsamt des Innern hat bei den einzelnen Landesregierungen angefragt, ob es wünschenswert sei, eine Verordnung betr. die gesundheitspolizeiliche Kontrolle der Einrichtungen des Betriebes und der Fabrikate von Mineralwasserfabriken zu erlassen. Die Nachricht einiger Blätter, daß die Veranlassung dazu eine Petition des Vereins deutscher Mineralwasserfabrikanten gegeben habe, erweist sich, wie man aus dem *Correspondenzbl. d. Vereins deutscher Mineralw.-Fabr.* (No. 9) ersehen kann, als nicht begründet. —

Der Pariser Gemeinderat hat die Mittel bewilligt, um ein Laboratorium für toxikologische Untersuchungen zu errichten. Als Leiter desselben ist Brouardel ausersehen. In diesem Laboratorium sollen alle Untersuchungen, welche auf Vergiftungsfälle oder andre Kriminalangelegenheiten Bezug haben, von gerichtswegen vorgenommen werden. —

Der Minister der geistlichen etc. Angelegenheiten veröffentlichte im *Staatsanzeiger* (No. 256 v. 31. Oktober) das Reglement für die Entlassungsprüfung an den mit Realanstalten verbundenen maschinen-technischen Fachschulen. —

Nach dem Bericht der Ältesten der Kaufmannschaft von Berlin über den Handel und die Industrie in Berlin im Jahre 1882 hat der Verbrauch an Malzsurrogaten in dem bezeichneten Jahre zugenommen, blieb aber noch bedeutend gegen das Jahr 1873/74 zurück. *Lignum Quassiae* ist nach derselben Quelle wie alle Bitterstoffe wegen der fehlgeschlagenen Hopfenernte von der Spekulation auf schwindelhafte Höhe getrieben worden, fiel aber ebenso schnell wieder und ist jetzt zu normalen Preisen wie zuvor zu haben. Ebenso ist Lupulin wegen Mangel an Hopfen auf das 3—4fache seines früheren Wertes gestiegen.

Der Verbrauch an Margarinbutter dürfte sich wohl um das Doppelte gegen das Jahr 1880 gesteigert haben.

In betreff der ersteren Angaben drängt sich unwillkürlich die Frage auf: Was wer-

den die Berliner Brauer dazu sagen? Oder sollte dies der Grund sein, weshalb in Berlin so viel echtes Bier zur Zeit getrunken wird?! —

Der Senator Montefiore Levi hat der Universität Lüttich (Belgien) 80000 Mk. überwiesen, um damit zur Förderung der mit der Elektrotechnik zusammenhängenden Disziplinen zunächst ein Laboratorium für Elektrizität zu errichten. Die Belgische Regierung hat demzufolge die Begründung eines Lehrganges für Elektrotechnik ins Auge gefasst, der volle 8 Semester umfassen soll, 4 Semester für Mathematik, Physik und Chemie, und 4 Semester für technische Spezialstudien: Theorie der Elektrizität, Erzeugung derselben, elektrische Leitung, Telegraphie, Telegraphenwesen, Signale, elektrisches Licht, elektrische Messung, Kraftübertragung etc. Die Vorlesungen und Übungen dieses elektrischen Kurses haben am 15. Oktober begonnen und stehen unter Leitung des bewährten Spezialisten, Ingenieurs E. Gerard.

(Allg. Med. Centr.-Ztg.)

Das Ergänzungsheft No. 73 zu Petermanns *Mittheilungen* (Oktober) enthält eine äußerst interessante Arbeit von Dr. Schumann: Kritische Untersuchungen über die Zimmtländer. Dieser Aufsatz bildet den ersten Teil des von dem Verfasser geplanten umfassenden Unternehmens einer Geschichte der Gewürze und aromatischen Pflanzen. Beigegeben ist obiger Abhandlung eine von Schumann entworfene Karte der Verbreitung der Lauraceen. —

In der Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 12. November verlas der Vorsitzende Prof. A. W. Hofmann einen ihm vom Münchener Oberbürgermeister Herrn Dr. Erhart zugesandten Brief, worin dieser mitteilt, daß der Kopf, Mantel und Sockel des Liebig-Denkmales einige Millimeter breit mit einer Höllensteinlösung bestrichen worden sei. Die von den Herren v. Pettenhofer und Baeyer angestellten Versuche, den Schandfleck zu entfernen, haben zu einem günstigen Resultate bis jetzt noch nicht geführt. Von seiten des Münchener Magistrats ist eine Summe von 1000 Mark für die Ermittlung des Thäters ausgesetzt worden. — In der Sitzung entspann sich eine Diskussion, ob nicht auch von der Deutschen Chemischen Gesellschaft eine Prämie für die Entdeckung des Buben ausgeschrieben werden solle. Es wurde beschlossen, daß der Vorstand in seiner nächsten Sitzung diese Frage entscheiden solle.

Prof. A. W. Hofmann ist am 5. d. M. glücklich wieder aus Amerika angelangt und hat am 6. bereits seine Vorlesungen begonnen. —

Am 23. Oktober starb in Berlin der berühmte Physiker, Mitglied der Akademie

der Wissenschaften, Prof. Dr. Riess im 80. Lebensjahre. Riess wurde seiner Zeit auf Antrag von Alexander von Humboldt in die Akademie aufgenommen. —

Unter der Firma Hannoversche Caoutchouc, Guttapercha- und Telegraphen-Werke ist am 3. November eine Aktien-Gesellschaft ins Leben gerufen zwecks Erzeugung von Artikeln aller Art aus Gummi, Guttapercha und ähnlichen Produkten; insbesondere ist die Herstellung von technischen Artikeln und elektrischen Drähten in Aussicht genommen. Eine Emission der Aktien findet vor Ablauf des ersten Geschäftsjahrs nicht statt. —

Die Bismarckhütte, A. G. für Eisenhüttenbetrieb verteilt für das abgelaufene Geschäftsjahr eine Dividende von 9 p. z. —

Dortmunder Union. In der Ende Oktober abgehaltenen Vorstandssitzung wurde die Verteilung einer Dividende von 5 p. z. in Aussicht genommen. —

Der Aufsichtsrat der Union, Fabrik chemischer Produkte zu Stettin wird der am 26. November stattfindenden Generalversammlung die Verteilung einer Dividende von 7½ p. z. vorschlagen. —

Die Wilhelmsburger Chemische Fabrik, Hamburg, gibt nach Beschluß der Generalversammlung vom 31. Oktober a. c. für das verflossene Geschäftsjahr eine Dividende von 12 p. z. = Mk. 180 pr. Aktie.

Der Aufsichtsrat der Stettiner Superphosphat- und Chemikalien-Fabrik (vorm. Proschwitzky & Hofrichter) hat eine Dividende von 5 p. z. auf die Prioritäten-Stamm-Aktien und eine Amortisation dieser in Höhe von Mk. 12000 festgesetzt. Generalversammlung am Sonnabend, den 15. Dezember. —

Vereinigte Chemische Fabriken zu Leopoldshall, A. G. Die Gesellschaft beabsichtigt eine Vermehrung des Aktien-Kapitals vorzunehmen. —

In der am 8. Novb. zu Osnabrück abgehaltenen 25. General-Versammlung des Georgs-Marien Bergwerks- und Hüttenvereins wird konstatiert, daß der Bruttogewinn des letzten Jahres mit M. 1146468.74 annähernd auf der Höhe des Vorjahres bleibt, obgleich die zusammenwirkenden Faktoren, wie Verkaufspreise und Produktionskosten sich keineswegs zu einer günstigen Konjunktur für die einschlägige Industrie vereinigten. —

Seit dem 1. November wird die Wortzahl der Telegramme wieder mittelegraphiert. Die Reichspostverwaltung ist damit den zahlreichen Eingaben des Handelsstandes sowie den Reklamationen in der Tagespresse in dankenswerter Weise nachgekommen.

## A n z e i g e n.

**Condensationstöpfe****Patent Klein.**Zu-  
ver-  
lässigste  
am  
Markte.Werden  
auf  
1/4 Jahr  
zur  
Probe  
geliehen.500 Stück an eine einzige Fabrik  
geliefert.**Klein, Schanzlin & Becker.**  
Frankenthal (Rheinfalz).

Vertreter:

**M. H. Hartogh, Hamburg,**  
Neuerwall 16.Buchhandlung für wissenschaftliche  
Litteratur**Sortiment und Antiquariat**  
**Gustav Fock in Leipzig**Neumarkt 41 — Grosse Feuerkugel  
liefert zu den günstigsten Bedingungen  
**In- und ausländische Litteratur.**Grosses Lager  
antiquarischer und neuer Werke, insbeson-  
dere auch aus dem Gebiete der**Chemie u. Chemischen Technologie.****Prompte Bedienung. Preise billigst, doch fest.****Preisfragen beantworte ich gern!****Litterarische Auskünfte bereitwilligst.**

Wir offeriren:

**Wagners Jahresbericht**d. chem. Techn. Jahrg. 1872—1874, 1877.  
1881. eleg. Hbfzbd. ungebraucht u. billig.  
Mühlhausen i. Th. Heinrichshofen'sche Buchh.Bei **J. A. Finsterlin** in München erschien:**Die chemische Kraftquelle**

im

**lebenden Protoplasma**

von

**O. Loew und Th. Bokorny.**

Mit 2 colorirten Tafeln. Mark 4.—.

Die Verfasser haben die lang gesuchte  
Lebenskraft auf eine chemische Bewegung  
zurückgeführt und dieses durch zahlreiche  
Experimente an lebenden und todtten Zellen  
ausser allen Zweifel gestellt.Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig.**Sandfiltration**

und

**Konstante Wasserver-  
sorgung**

von

**S. Arnold Samuelson,**

Ingenieur der Stadtwaterkunst zu Hamburg.

Antwort auf das in der Hamburgischen Wasserver-  
sorgungsfrage erstattete und veröffentlichte Gutachten  
der Civil-Ingenieure **HENRY GILL** und **AUGUST FÖLSCH**.

Lex. 8. IV. u. 58 S. Mit 2 Tafeln und 5 Skizzen. 1882

Preis 2 Mk. 40 Pf.

Die Reinigung des den Flüssen und Seen behufs  
städtischer Versorgung entnommenen Wassers ist eine  
Frage, welche gegenwärtig in sehr vielen Städten um  
so mehr zu einer brennenden geworden ist, als man  
nach und nach gewahrt, daß es kaum möglich ist,  
in der Herleitung natürlich reinen Wassers mit dem  
steigenden Bedarf der Städte gleichen Schritt zu halten,  
und man sich infolgedessen immer wieder auf das in  
der Nähe der meisten Städte vorhandene Fluß- oder  
Quellwasser hingewiesen sieht. Daneben pflegt eine  
Reihe von Jahren nach Eröffnung jeder städtischen  
Wasserversorgung die Schwierigkeit sich geltend zu  
machen, die sogenannte konstante Versorgung in der  
gewünschten und notwendigen Weise aufrecht zu er-  
halten. Über beide Fragen enthält die kleine Schrift  
vieles, was von allgemeinem Interesse ist, wenn sie  
auch im übrigen nur die Stadt Hamburg mit ihren Vor-  
orten ins Auge faßt.In einem Anhang gibt der Verfasser die Be-  
schreibung und Skizze eines von ihm konstruirten  
Apparates zur Bestimmung des Klarheits-  
grades des Wassers.**Kohlmann-Frerichs Rechentafeln zur quant.  
chem. Analyse.**

212 S. gr. 8°. 1882. broch. 3 M. geb. 4 M. (Leipzig. J. A. Barth).

Ersparen alles Rechnen bei der quant. Analyse und sind in jedem  
Laboratorium unentbehrlich.Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

JAN 18 1884

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

## Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

## REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

## Wochenbericht.

## 3. Anorganische Chemie.

**W. P. Hart**, *Selen in roher Salzsäure*. Die Färbung der rohen Salzsäure kann außer von Eisenchlorid auch noch von einem Gehalte an seleniger Säure herrühren, wie Vf. durch Prüfung einer Probe dargethan hat. Sie entstammt jedenfalls der Schwefelsäure, welche bei der Sulfatdarstellung benutzt wurde. (Chem. N. 48. 193.)

**C. Bischoff**, *Zur Bildung von Arsenwasserstoff*. Die Vergiftung eines Pferdes war die Veranlassung, daß der Vf. eine Quantität des Futters zur Untersuchung erhielt, aus welchem er bedeutende Quantitäten von arseniger Säure durch Abschlämmen direkt isolieren konnte. Ein Teil des feuchten Futters, aus gequetschtem Hafer, Mais und Erbsen bestehend, war im Laboratorium in einem Glase längere Zeit aufbewahrt worden. Nach einigen Wochen bemerkte man auf dem Futter eine reiche Vegetation von Schimmelpilzen, und exhalirte die Masse einen penetranten Geruch nach Arsenwasserstoff. Das aus dem Gefäße in längerer Zeit exhalirte arsenwasserstoffhaltige Luftgemisch wurde mittels eines Aspirators durch Silberlösung geleitet, nachdem es ein Kalirohr passiert hatte. In der Silberlösung wurde später deutlich arsenige Säure nachgewiesen. Streifen von Papier, mit Silberlösung getränkt, schwärzten sich schnell in der Atmosphäre über dem giftigen Futter. Bleipapier blieb unverändert. Aus diesen Feststellungen folgte, daß Arsen in eine flüchtige Verbindung und kaum zweifelhaft in Arsenwasserstoff umgewandelt worden war. (Rep. anal. Chem. 3. 310–11.)

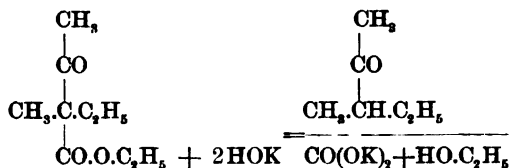
**Julian Schramm**, *Über die Stellung des Thalliums in der chemischen Systematik und dessen Vorkommen im Sylvin und Carnallit von Kalusz*. (LIEB. Ann. 219. 374 bis 384.)

**L. Trant O'Shea**, *Über die Konstitution des Chlorkalks*. Der Vf. kommt zu dem Resultate, daß der Überschufs von Calciumhydrat im Chlorkalk nicht konstant ist, daß die Formel des Chlorkalkes  $\text{Ca} \begin{Bmatrix} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{Bmatrix}$  geschrieben werden muß, und daß bei der Einwirkung von Wasser Calciumhypochlorit und Chlorcalcium entstehen. (Journ. Chem. Soc. 43. 410–24.)

**Lecoq de Boisbaudran**, *Abscheidung des Galliums*. Trennung von Tantalssäure und von Niobsäure. (C. r. 97. 730–32. [1.\*] Okt.)

## 4. Organische Chemie.

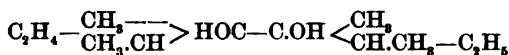
**Johannes Wislicenus**, *Methyl- $\beta$ -Butylketon und einige seiner Derivate*. Eine Reihe von Untersuchungen über die sogen. Molekularvolumen organischer Verbindungen machte es wünschenswert, das einzige, bisher unbekannt gebliebene Hexan, das Methyl-Diäthylmethan oder  $\beta$ -Isohexan,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ , darzustellen. Vf. wählte als Ausgangsmaterial den Äthyl-Methyl-Acetessigester, bereitete daraus durch Verseifung neben Äthyl-Methyl-Essigsäure das bisher nicht bekannte Äthyl-Methyl-Aceton oder Methyl- $\beta$ -Butyl-Keton:



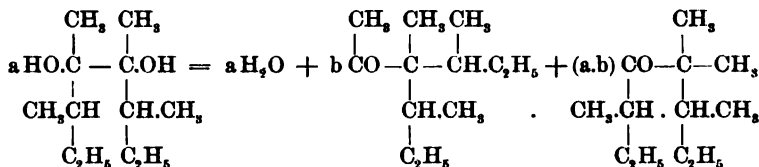
wandelte dasselbe in den entsprechenden sekundären Alkohol, das Methyl- $\beta$ -Butyl-Carbinol um, führte letzteres in sein Jodür und dieses durch Behandeln mit Zink und Säure in den gesuchten Kohlenwasserstoff über. Selbstverständlich wurde neben dem Alkohol auch das entsprechende *Pinakon* erhalten, aus welchem sich ohne Schwierigkeit sein *Pinakolin* darstellen ließ.

Das Methyl- $\beta$ -Butylketon ist ein farbloses, leicht bewegliches Öl von angenehmem, pfefferminzartigem Geruche, dessen Siedepunkt bei 118° (Thermometer ganz in Dampf) liegt; spez. Gewicht 0,8181 bei 14,5° gegen Wasser von 4°. Um das Keton in Alkohol und Pinakon überzuführen, wurde es mit dem doppelten Volum Äther gemischt, mit Wasser unterschichtet und mit Natrium versetzt. Durch den nasierenden Wasserstoff, welcher sich mit dem Keton verband, ging die Umwandlung glatt von statten. Die ätherische Schicht wurde abgehoben und der Äther abdestilliert. Es blieb eine dickliche Flüssigkeit zurück, welche schon bei der ersten Rektifikation in einen die Hauptmenge ausmachenden Anteil vom Siedepunkte 125–140° und eine geringere, zwischen 230 und 260° übergehende Fraktion geschieden wurde. Die erstere besteht fast vollständig aus dem sekundären Alkohol, die letztere aus dem Pinakon. Beide Verbindungen können durch mehrmals wiederholte fraktionierte Destillation leicht rein erhalten werden.

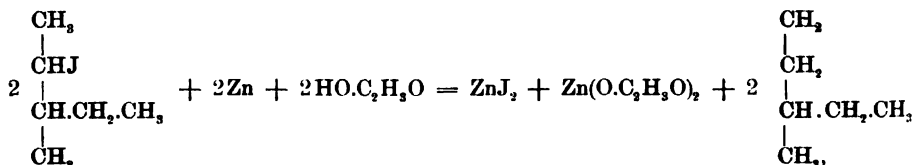
Das Methyl- $\beta$ -Butylcarbinol,  $\text{CH}_3\text{—CH.OH—CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , ist ein farbloses dickliches Öl von schwachem, eigentümlich schimmlichem, pfefferminzartigem Geruche, Siedepunkt 134° (Thermometer in Dampf); spez. Gewicht 0,8307 bei 18° gegen Wasser von 4°. Das Methyl- $\beta$ -Butylpinakon:



ist eine farblose, höchst zähe, mit Wasser nicht mischbare und fast geruchlose Masse; Siedepunkt 248–250°. Bei mehrstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht es in das Pinakolin über. Es scheint, als sei nicht nur ein einziges Pinakolin, sondern ein Gemenge von zwei Isomeren hierbei entstanden, was bei der Ungleichartigkeit der beiden, im Keton mit CO verbundenen Alkyle auch sehr wohl möglich ist:

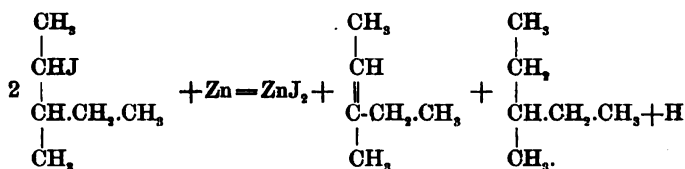


*Methyldiäthylmethan*. Dieses wurde, wie oben erwähnt, durch Überführung des Methyl- $\beta$ -Butylcarbinols in das Jodür (durch Sättigung mit Jodwasserstoffgas) und Behandlung des letzteren mit Essigsäure und Zink bei Gegenwart von Alkohol und Wasser erhalten, wobei sich durch Auftreten von Nebenumständen eigentümliche Komplikationen zeigten. Die Produkte der Einwirkung sind außer dem Methyldiäthylmethan, welches nach folgender Gleichung entsteht:

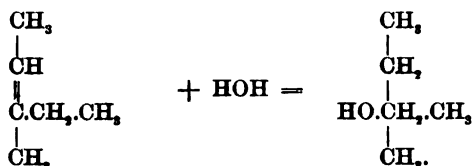


das von letzterem sich ableitende sekundär-tertiäre Hexylen, das  $\alpha$ -Methyläthylpropylen:





Wie die relativen Mengen der Ausbeute an beiden Körpern und ihren Umwandlungsprodukten darthun, findet die Umsetzung weitaus vorwiegend, vielleicht vollständig nach der letzteren Gleichung statt, und nimmt die Essigsäure an derselben zunächst kaum teil. Eine Quantität des Alkylens polymerisiert sich im Momente des Entstehens, während ein anderer Teil — vielleicht unter dem Einflusse der vorhandenen Säure — sich mit den Elementen des Wassers zu dem tertiären Alkohole, dem Methylmethylecarbinol, verbindet:



Dafs das entstandene Alkylen wirklich das tertiär-sekundäre ist, geht aus der nachgewiesenen Überführbarkeit in das Jodür des Methyläthylcarbinols und in diesen tertiären Alkohol selbst zweifellos hervor. (LIEB. ANN. 219. 307—21.)

**A. Herzfeld**, Über *Mallose*. (LIEB. ANN. 220. 206—24; C.-Bl. 1882. 761.)

**Rich. Meyer**, Untersuchungen über *Hydroxylierung durch direkte Oxydation*. (LIEB. ANN. 219. 234—306 und 220. 1—71.)

**Eugène Varenne**, *Bildung des Mesitylens*. Die Darstellung des Mesitylens nach dem Verfahren von **FITZIG** giebt nur eine geringe Ausbeute. Der Vf. glaubt, eine vorteilhafte Methode gefunden zu haben, er hält es aber für nützlich, zu gleicher Zeit auch die Resultate verschiedener, zu diesem Zwecke angestellter Versuche mitzuteilen; einige davon sind bezüglich der Geschichte des Acetons von Interesse.

Da sich das Mesitylen durch Kondensation von 3 Mol. Aceton unter Elimination von 3 Mol. Wasser ableitet, so kam es darauf an, einen Körper zu finden, welcher im stande ist, die drei Moleküle Wasser zu entziehen und das Mesitylen so wenig wie möglich zu zerstören. Zu diesem Zwecke wurde versucht, das Aceton mit wasserfreiem Zinkchlorid zu destillieren. 100 g Aceton geben einige Tropfen eines gelben, öligen, dem Mesitylen ähnlichen Körpers. Dann blähte sich die Masse auf, und es bildete sich eine ziemlich große Menge blauer oxydierter Kohlenwasserstoffe, deren Zusammensetzung nicht bestimmt worden ist. Dieses Verfahren ist also zur Darstellung von Mesitylen völlig ungeeignet.

Weiter erhitze man Zinkchlorid in einer Quecksilberflasche auf etwa 150° und liefs tropfenweise Aceton hineinfallen. Es entwickelte sich dabei eine bei 15—20° kondensierbare Flüssigkeit und ein durch Brom absorbierbares Gas. Die Flüssigkeit wurde der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei 40° ging eine eigentümlich schwach knoblauchartig riechende Flüssigkeit über. Bei 55° destillierte unverändertes Aceton, und bei 80° in wenig reichlicher Menge eine gelbe, dem Mesitylen ähnliche Flüssigkeit. Zugleich entwickelten sich unangenehm riechende Dämpfe. Endlich blieb ein schwarzer Rückstand, im Geruche der Petroleumkohle ähnlich. Ein Tropfen dieses Rückstandes, zu farblosem Petroleum gemischt, machte dasselbe stark fluoreszierend. Auch hierbei ist die Ausbeute an Mesitylen gleich Null.

Bei einer dritten Versuchsreihe liefs man Acetondämpfe durch Schwefelsäure absorbieren und destillierte nach längerer Zeit. 50 ccm Schwefelsäure, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, absorbierten ungefähr 6 ccm Aceton, und das nach 24 Stunden destillierte Gemenge gab 4—5 g unreines Mesitylen. Bei dieser Methode variiert die Ausbeute mit der Konzentration der Säure und der Berührungsdauer; im allgemeinen ist sie um so größer, je konzentrierter die Säure ist, und je länger die Berührung dauert.

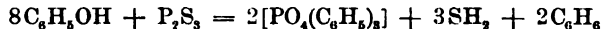
Dasjenige Verfahren, welches sich am vorteilhaftesten erwiesen hat, ist folgendes:

Man mischt 180 g (3 Mol.) Aceton mit 300 g Schwefelsäure, läst die Mischung eine Stunde lang stehen und destilliert dann über freiem Feuer mittels eines **BUNSEN'schen** Brenners, dessen Flamme man so erniedrigt, dafs man nur sehr gelinde Wärme erhält. Es ist nötig, dafs die Flamme möglichst breit sei, um den ganzen unteren Teil gleichmäfsig zu erwärmen und die Hitze nicht auf einen Punkt zu konzentrieren. Gegen das

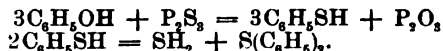
Ende, wenn die Substanz sich aufzublähen beginnt, leitet man einen Strom Wasserdampf ein und erniedrigt die Flamme noch mehr oder beseitigt sie auch ganz. Der Wasserdampf wird so lange hindurch geleitet, bis die Mesitylenstreifen im Kühlrohre verschwinden. Nach diesem Verfahren ist die Ausbeute ziemlich beträchtlich, denn 180 g Aceton geben ungefähr 40 g Rohprodukt. Man reinigt es durch Waschen mit Natriumcarbonat, Ausschütteln mit Äther, Abdestillieren des letzteren und Rektifizieren über etwas Chlorcalcium. (Bull. Par. 40. 266—67.)

**Paul Senff**, Über *m*-Benzyltoluol, *m*-Tolylphenylketon, *m*-Benzoylbenzoesäure und deren Reduktionsprodukte. Das *m*-Benzyltoluol wird, neben geringen Mengen der *p*-Verbindung, leicht aus Benzol und dem Chlorid des Teerxylois mittels Aluminiumchlorid erhalten. Es unterscheidet sich vom *p*-Benzyltoluol namentlich durch seine Dinitroverbindung und durch das Dinitro-*m*-Tolylphenylketon. — *m*-Benzoylbenzoesäure wird daraus durch Oxydation mit Chromsäuremischung in nicht befriedigender Menge erhalten. Sehr gut ist dagegen die Ausbeute, wenn das Bromid des Kohlenwasserstoffes oxydiert wird. — Die Trennung der *m*-Benzoylbenzoesäure von kleinen Mengen der *p*-Säure geschieht durch Reduktion mit Natriumamalgam, Reinigung des entstandenen *m*-Benzhydrylsäuren Natriums und Wiederoxydation der daraus abgeschiedenen *m*-Benzhydrylbenzoesäure. — Reine *m*-Benzoylbenzoesäure schmilzt bei 161°. Die von ROTERING erhaltene Säure vom Schmelzpunkte 141° ist ein Gemisch von viel *m*- mit sehr wenig *p*-Säure. — Bei der Oxydation des *m*-Benzyltoluols bildet sich außerdem *m*-Tolylphenylketon. — Wenig *m*-Benzoylbenzoesäure entsteht ferner: a. Neben viel *p*- und wenig *o*-Säure bei der Oxydation des Produktes der Einwirkung von Wasser auf Benzylchlorid. b. Bei der Einwirkung von Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzoesäureäther und Benzoylchlorid. — Durch Reduktion der *m*-Benzoylbenzoesäure entsteht *m*-Benzhydrylbenzoesäure und aus dieser *m*-Benzylbenzoesäure. — *m*-Benzylbenzoesäure wird auch erhalten aus Benzol und Brom-*m*-Tolylsäure mit Aluminiumchlorid. (LIEB. Ann. 220. 225 bis 253.)

**A. Geuther**, Einwirkung von Phosphortrisulfid auf Phenol und Kresol. Als man fein gepulvertes Phosphortrisulfid mit Phenol in einer Retorte am Rückflusskühler erhitzte, erhielt man etwas Phenylsulfid und Phenylhydrosulfid und reichliche Mengen Benzol; außerdem einen Körper, welcher jedenfalls Phosphorsäurephenyläther,  $\text{PO}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , war; die Hauptreaktion hat also jedenfalls nach der Gleichung:



stattgefunden. Die Entstehung des wenigen Phenylsulfids und Phenylhydrosulfids läßt sich nach folgenden Gleichungen erklären:



Kresol verhält sich ebenso und liefert bei der Behandlung mit Phosphortrisulfid Toluol, daneben etwas Toluolhydrosulfid.

Mit Hilfe des Phosphortrisulfids gelingt es also, den Sauerstoff von den Phenolen wegzunehmen und sie in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe zu verwandeln. (LIEB. Ann. 221. 55—59.)

**F. Fittica**, Über ein viertes Monobromphenol. HÜBNER und BRENNEN (1873) waren die ersten, welche ein krystallinisches Monobromphenol sowohl aus Phenol in Eisessiglösung mit Brom, als aus  $\beta$ -Bromsalicylsäure darstellten. Den Schmelzpunkt desselben bestimmten sie zu 63—64°, den Siedepunkt zu 235—236°. Für dieses Produkt gaben FITTIG und MAGER (1874) den Siedepunkt 238° an, indem sie es mit einem Körper identifizierten, welchen sie aus *p*-Bromnitrobenzol erhielten. Dadurch war zugleich im Sinne der Benzolhypothese dieses Bromphenol als ein Paraderivat charakterisiert, zumal es beim Schmelzen mit Kalihydrat in Resorcin (damals als Paradioxybenzol angesehen) überging. KÖRNER (1875) stellte das gleiche (Para-)Bromphenol aus gewöhnlichem Nitroacetanilid dar und gab für dasselbe den Schmelzpunkt 66,4° an, während FITTIG und MAGER (1875) den früher gefundenen (64°) festhielten. Letztere beschrieben auch die Isomeren Ortho- und Metabromphenol; ersteres als einen Körper vom Siedepunkte 194—195°, der beim Abkühlen nicht erstarrt, letzteres vom Schmelzpunkte 32—33° und dem Siedepunkte 236—256,5°. KÖRNER (1875) erhielt ferner aus *p*-Bromphenol ein Monobromdinitrophenol vom Schmelzpunkte 75,6°, aus *o*-Bromphenol ein Monobromdinitrophenol vom Schmelzpunkte 118,2° (von LAURENT schon früher dargestellt), aus *m*-Bromphenol neben anderen Produkten ein bei 91,5° schmelzendes Monobromdinitrophenol. Ein Monobrommononitrophenol vom Schmelzpunkte 88° wurde gleichfalls aus *p*-Bromphenol von KÖRNER dargestellt.

Sehr interessant und zur Beleuchtung der Versuche des Vf. von Wichtigkeit ist die Thatsache, daß nach FRTTIG und MAGER sämtliche drei erwähnte Bromphenole durch Schmelzen mit Kalihydrat (neben etwas Brenzcatechin) hauptsächlich Resorcin (m-Dioxybenzol) geben. Es wird sich zeigen, daß auch das von dem Vf. dargestellte neue Isomere von diesem Verhalten keine Ausnahme macht. Für die Darstellung eines vierten Monobromphenols hat der Vf. anfänglich versucht, analog der Bereitung der früher (Journ. pr. Chem. 17. 184; 24. 1) von ihm aufgefundenen neuen Nitroderivate der Benzoesäure und des Phenols, Bromäthyl auf Phenol einwirken zu lassen. Er mußte indes erfahren, daß eine solche Einwirkung zwar stattfand, aber von irgend einer praktischen Bedeutung nicht war. Sie verlief sehr träge. Besser gelang die Reaktion, als er Bromäthyl inmitten des Gemisches mit Phenol dadurch synthetisch bereitete, daß er zur alkoholischen Lösung des letzteren nach Versetzen mit der entsprechenden Menge amorphen Phosphors, Brom hinzufügte. Endlich lehrte ein Zufall, daß der Zusatz von Phosphor nicht nur überflüssig, sondern unvorteilhaft sei. Nach folgender Vorschrift hat der Vf. daher anfangs das vierte Monobromphenol dargestellt, später indes den amorphen Phosphor aus dem sonst gleichen Gemisch fortgelassen.

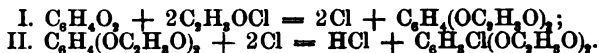
Zur Darstellung werden 10 g Phenol in 10 g absolutem Alkohol aufgelöst, danach mit 3 g amorphem Phosphor versetzt und nun unter Abkühlen mit kaltem Wasser durch ein trichterförmig erweitertes Haarröhrchen 17 g Brom hinzugebracht. Ohne die Anwendung des Haarröhrchens erfolgt selbst bei tropfenweisem Eingießen des Broms eine sehr heftige Reaktion mit erheblicher Temperaturerhöhung, welche letztere die Bildung des neuen Körpers hintertreibt. Es ist zweckmäßig, dafür zu sorgen, daß die Reaktions-temperatur 20° nicht überschreitet, wobei indes zu bemerken ist, daß die Bildung eines isomeren bekannten Bromphenols selbst bei einer etwas erhöhten Temperatur niemals bemerkt wurde. Nachdem Vf. längere Zeit nach dieser Methode gearbeitet hatte, vergaß er einmal, den Phosphor hinzuzufügen, wodurch er zu seiner Überraschung nicht geringere, sondern eine größere Ausbeute an dem neuen Monobromphenol erhielt; in der Folge wurde deshalb die obige Vorschrift, jedoch mit Ausschluss jeglichen Zusatzes von Phosphor eingehalten und auch, wie es sich als zweckmäßig erwies, nur die angeführten geringen Mengen Substanz oder das Doppelte auf einmal in Arbeit genommen. Nach Vollendung der Operation gießt man, wie üblich, das Rohprodukt in Wasser, wäscht anfangs mit diesem das sich abscheidende Öl, sodann verdünntem kohlensauren Natron, endlich wieder Wasser, trocknet und rektifiziert. Hiernach wurden folgende Beobachtungen für die Destillate gemacht:

Bis 195° destilliert sehr wenig. Das zwischen 195 und 200° Siedende erstarrte wie das zwischen 205 und 210° Übergehende in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz völlig. Diese Fraktionen erwiesen sich indes als Gemische wie die folgenden: 200—205°, 205—225°, 225—235°, von welchem nur die ersteren teilweise, die letzteren dagegen nicht erstarrten. Auch die Fraktionen 235—240° waren in der Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen. Über 240° hinaus destillierte nichts mehr, hingegen konnte aus dem Kolbenrückstand durch Destillation mit Wasserdampf noch ein gelbliches dickes, bei niedriger Temperatur allmählich krystallisierendes Öl gewonnen werden, ein fast reines Dibromphenol. Aus den Fraktionen 235—238° und 238—240°, welche sich gegen Salpetersäure völlig gleich verhielten, gelang es durch wiederholte vorsichtige Rektifikation, und zwar zu kleinen Anteilen, das vierte Monobromphenol vom Siedepunkt 236—238° abzuscheiden. Dasselbe kann im reinen Zustande nicht ohne Zersetzung destilliert und in größeren Mengen nicht rektifiziert werden. Bei einem Versuch, etwa 200 g Rohprodukt vom Siedepunkte 225—240° zu fraktionieren, wurde das Ganze total unter Entbindung großer Mengen Bromwasserstoff und reichlicher Abscheidung von Kohle zersetzt. Das dagegen in kleinen Anteilen zwischen 236 und 238° überdestillierte Produkt gab analytische Daten, welche mit der Formel:  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} OH \\ Br \end{smallmatrix}$  übereinstimmten. Hiernach ist der Körper wirklich ein Monobromphenol. Es muß hervorgehoben werden, daß seine Verbrennung nur schwierig von statten geht, infolge dessen die Anwendung eines zu einer Spitze ausgezogenen Röhrchens unthunlich ist. Man muß vielmehr die flüssige Substanz mit dem chromsauren Blei selbst sorgfältig mischen und später mit Sauerstoff verbrennen. Der Siedepunkt des neuen Bromphenols ist nach obigem zwar der gleiche wie der des p-Bromphenols, von diesem unterscheidet es sich indes physikalisch schon dadurch, daß es nicht bei einer Temperatur von 10—12° zum Erstarren zu bringen ist, während p-Bromphenol ein fester, bei 64° schmelzender Körper ist.

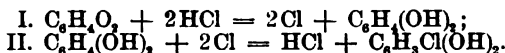
Gegen Salpetersäure zeigt das vierte Bromphenol gegenüber den anderen Isomeren ein durchaus abweichendes Verhalten. Es bilden sich dabei nämlich Molekülverbindungen von Monobromnitro- und Monobromdinitrophenol. Dagegen liefert es wie die drei anderen

bekannten Isomeren bei vorsichtigem Schmelzen mit Kalihydrat ein Gemenge von Resorcin mit wenig Brenzcatechin. (Journ. pr. Chem. 28. 176—188.)

**O. Hesse**, *Einige Bemerkungen über Benzochinon*. Nach der Meinung von SCHEID (S. 520) soll das Benzochinon ein Hydroxyl enthalten, indem SCHEID als Beweis für die Richtigkeit seiner Ansicht die Thatsache betrachtet, daß sich bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Chinon Chlorwasserstoff entwickelt. Der Vf. ist dagegen der Meinung, daß die Bildung von Salzsäure im vorliegenden Fall im Sinn der folgenden Gleichungen zu deuten sei:



Der Vorgang der Bildung des chlorhaltigen Esters würde also vollkommen jenem entsprechen, welcher bei der Bildung von Chlorhydrochinon aus Chinon und Salzsäure statthat:



Diese Erklärung läßt somit im obigen Fall als Zwischenprodukt das wohlbekannte Diacetylhydrochinon entstehen; sie umgeht dagegen die Bildung des Acetylchinons, das SCHEID als Zwischenprodukt glaubt annehmen zu dürfen; indes liegt für die Existenz eines Acetylchinons  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  tatsächlich auch nicht der geringste Anhaltspunkt vor. Zudem hat Vf. schon früher (LIEB. Ann. 200. 240) darauf hingewiesen, daß das Chinon weder durch Acetyl substituierbaren Wasserstoff enthalte, noch auch sich direkt mit Acetyl verbinden könne.

Freilich sind inzwischen Stimmen dafür laut geworden, daß sich aus Chinon doch ein Acetylderivat darstellen lasse. Auch SCHEID spricht sich in diesem Sinne aus und versucht, eine Erklärung für die Bildung des Acetesters zu geben. Es läßt sich nun sehr leicht nachweisen, daß die Entstehung des fraglichen Esters auf eine Zersetzung des Chinons hinausläuft. Diese Zersetzung des Chinons, welche bei Anwendung von Essigsäureanhydrid erst bei sehr hoher Temperatur (nach SCHEID über 200°) statthat, erfolgt schon bei Wasserbadwärme, wenn man ein Gemisch von essigs. Natrium mit Essigsäureanhydrid oder Eisessig anwendet. Dabei wird einerseits ein brauner amorpher Körper erhalten, andererseits Diacetylhydrochinon. Es läßt sich indes die Bildung des Esters ganz vermeiden, wenn man als Lösungsmittel anstatt Essigsäureanhydrid oder Eisessig Wasser nimmt. Auch kann man sich dann noch davon überzeugen, daß sich die Zersetzung des Chinons schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht. Überläßt man nämlich eine wässrige Auflösung von essigsaurem Natrium, in welche einige Krystalle von Chinon eingetragen wurden, bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so bemerkt man, daß die genannten Krystalle bald verschwinden und an deren Stelle braune amorphe Flocken in erheblicher Menge auftreten. Gleichzeitig färbt sich die Lösung schwarzbraun und giebt dann, wenn die Reaktion vollendet ist, an Äther nur Hydrochinon ab, oder wenn noch unbedeutend: Chinhydrone und Hydrochinon. Außerst rasch erfolgt diese Reaktion, wenn man die Masse erwärmt, dabei verändert sich das essigsaure Natrium nicht im geringsten, welches demnach die Zersetzung des Chinons nur durch Kontakt zu bewirken scheint.

Da nun aber auch Chinon für sich bei hoher Temperatur (an feuchter Luft allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur) Chinhydrone und schließlich auch Hydrochinon liefert, und da, wie Vf. früher zeigte, das Chinhydrone durch Essigsäureanhydrid in der Wärme zersetzt wird, indem sich aus dem einen Bestandteil desselben, dem Hydrochinon, Diacetylhydrochinon bildet, und da weiterhin die gleiche Reaktion bei Anwendung von essigsaurem Natrium und Eisessig statthat, so erklärt sich zur genüge, weshalb in allen oben erwähnten Fällen aus Chinon schließlich Diacetylhydrochinon erhalten wird. Zugleich dürfte daraus ersichtlich sein, daß die Bestimmung der im Chinhydrone enthaltenen Menge Hydrochinon nur dann brauchbare Resultate geben kann, wenn man die vom Vf. früher dafür ermittelten Bedingungen einhält, weil unter jenen Bedingungen das freierwerdende Chinon keinen Acetester liefert. (LIEB. Ann. 220. 365—367.)

**Charles M. Stuart**, Über die Kondensationsprodukte von Benzaldehyd mit Malon- und Isobornsteinsäure. (Journ. Chem. Soc. 43. 403—9.)

**Alex. K. Miller**, Über Brenzcatechincarbonensäuren, Jod- und Oxysalicylsäuren. (LIEB. Ann. 220. 113—28.)

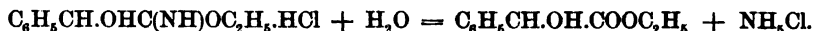
**C. Beyer**, Über Phenylacetyl-imidoäther und -amidin. Als PINNER und KLEIN bei dem Studium der von ihnen unlängst entdeckten Reaktion der Umwandlung der Nitrile in Imidoäther, der Äther hypothetischer Imidosäuren,  $\text{RC}(\text{NH})\text{OH}$ , auch das Chloral- und Butylchloralcyanhydrat in den Kreis der Untersuchung zogen, stießen sie infolge von störenden sekundären Erscheinungen auf Schwierigkeiten. Es war daher interessant, zu untersuchen, wie sich die Cyanhydrine einfacher Aldehyde und Ketone, der gedachten

Reaktion unterworfen, verhalten werden. Nach vorheriger Verständigung mit PINNER hat Vf. zunächst das Cyanhydrin des Benzaldehyds zum Gegenstande der Untersuchung gemacht, deren bisherige Resultate er hier in aller Kürze mitteilt.

Ein Molekül des Cyanhydrins, nach URECH's Methode, bei welcher nascierende Blausäure angewendet wird, dargestellt, wurde in Äther gelöst, ein Molekül Alkohol zugesetzt und trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Dadurch entsteht die salzsaure Verbindung des Phenylxyacetimidoäthers zufolge der Gleichung:



Dieser Körper, Nadelchen von 121° Schmelzpunkt, wird durch Wasser im Sinne der folgenden Gleichung in Mandelsäureäthyläther und Chlorammonium zersetzt:



Der Mandelsäureäther ist ein schweres, farbloses, schwach nach Jasmin riechendes Öl, welches bei 253—255° siedet und erst in einer Kältemischung zur Krystallmasse erstarrt.\* Gegenwärtig ist Vf. mit Versuchen beschäftigt, aus diesem Äther Nitro- und Amidomandelsäure zu gewinnen. Durch Hitze zerfällt jener salzsaure Imidoäther in Chloräthyl und Mandelsäureamid:



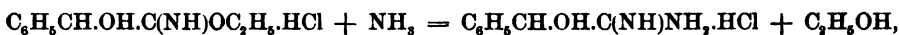
Das Mandelsäureamid fand Vf. in Übereinstimmung mit Zinin in rhombischen Tafelchen von 132° Schmelzpunkt (Zinin 131°) krystallisierend. TIEMANN giebt als Schmelzpunkt 190° und Nadelchen als Krystallform an. Die hieraus erhaltene Mandelsäure schmolz bei 118° (nach CLAISEN 117—118°).

Mittels Kalilauge und Ausschütteln mit Äther läßt sich aus der salzsauren Verbindung der freie Imidoäther:



darstellen. Derselbe krystallisiert aus Ligroin in feinen Nadelchen, schmilzt bei 71—72°.

Durch alkoholisches Ammoniak entsteht aus dem salzsauren Imidoäther Phenylxyacetamidin:



aus Wasser in schönen Prismen krystallisierend und bei 213—214° schmelzend.

Aus dieser salzsauren Verbindung läßt sich das freie Amidin isolieren. Dasselbe schmilzt im rohen Zustande — ein passendes Lösungsmittel wurde noch nicht gefunden — bei 110°. Aus Äther, in dem es wenig löslich ist, krystallisiert es in stellenweise gelb gefärbten Nadeln von stark alkalischer Reaktion. (Journ. prakt. Chem. 28. 190—91.)

**A. Weddige**, Über *polymeres Trichloracetonitril*. Wird ein Molekül polymerer Cyankohlensäureäthyläther,  $\text{CNCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (74. 614), mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid am Rückfluschkühler erhitzt, so erhält man neben Phosphoroxychlorid ein dickflüssiges gelbbraunes Öl, welches nach seinen Reaktionen als das Chlorid der p-Cyankohlensäure,  $\text{CNCOCI}$ , anzusehen ist, dessen Reindarstellung jedoch bis jetzt nicht gelingen wollte.

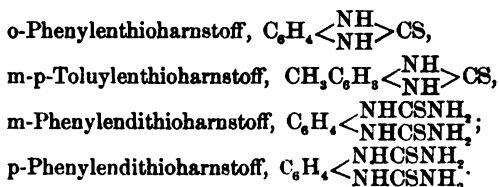
Erhitzt man dieses rohe Chlorid mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohre auf 155—160°, so entsteht als Hauptprodukt eine Substanz, welche die Zusammensetzung des Trichloracetonitrils,  $\text{CNCCl}_3$ , jedoch von demselben durchaus abweichende Eigenschaften besitzt und daher als ein Polymeres desselben anzusprechen ist. Zu seiner Darstellung wird der Rohrinhalt in Wasser gegossen und das ungelöst bleibende Öl mit Wasserdämpfen destilliert. Es geht zunächst ein nicht erstarrendes Produkt, dann das feste Nitril über, welches durch Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol direkt rein erhalten wird.

Das Nitril krystallisiert aus siedendem Alkohol in großen Blättern oder Prismen, welche bei 91—92° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem und kaltem Alkohol, in Äther und Benzol. Dasselbe scheint sehr reaktionsfähig zu sein. Bereits beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak wird es unter Verlust von Chlor in eine schön krystallisierende, bei 165° schmelzende Substanz umgewandelt, welcher nach der Analyse die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{H}_4$ , vielleicht  $\text{C}_6\text{N}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_2$ , zukommt. Durch Erhitzen mit alkoholischem oder wässrigem Ammoniak im geschlossenen Rohre entsteht ein anderes, ebenfalls chlorhaltiges Produkt, welches schwach basische Eigenschaften besitzt. Vf. beabsichtigt, das Nitril ausführlich zu bearbeiten, und bemerkt, daß er ebenfalls damit be-

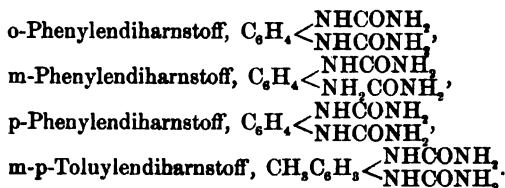
\* Siehe die entgegengesetzten Angaben von LUGININ und NAQUET, LIEBIG's Ann. 189. 300.

schäftigt ist, die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die substituierten Amide der p-Cyankohlensäure und auf polymeres Acetylcyanür zu untersuchen. (Journ. prakt. Chem. 23. 188—89.)

**Eugen Lellmann**, Über das *verschiedene chemische Verhalten aromatischer Diamine*. Darstellung der Diamine, o-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, m-p-Toluylendiamin. Verhalten der rhodanwasserstoffsäuren Salze aromatischer Diamine:



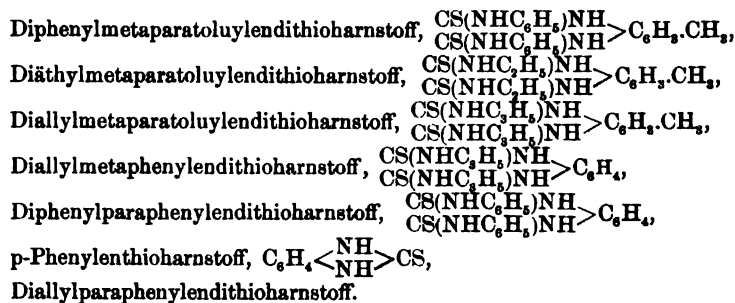
Verhalten der cyansäuren Salze aromatischer Diamine:



Reduktion von orthonitrierten Aniliden und Toluiden der Benzolsulfonsäure:

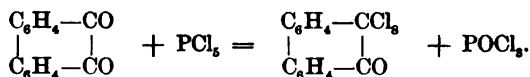
Benzolsulforthonitrilanilid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , o-Nitranilinchlorhydrat,  
Benzolsulforthoamidoanilid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ,  
Benzolsulfmetanitroparatoluid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  
Benzolsulfmetamidoparatoluid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{NH}_2$ .

Einwirkung von Senfölen auf Diamine:



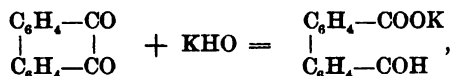
(LIEB. ANN. 221. 1—34.)

**Br. Lachowicz**, Über *Dichlorphenanthron und seine Reduktionsprodukte*. Das Dichlorphenanthron entsteht leicht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenanthrenchinon:



In einer vorläufigen Mitteilung (Ber. Chem. Ges. 16. 330) hat der Vf. dieses Produkt als *Phenanthrendichlorketon* bezeichnet, doch hält er den obigen Namen für richtiger. Das Dichlorphenanthron schmilzt bei 165°, bräunt sich aber schon bei 140—150°. Es ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger in Äther und schwer in kaltem Alkohol. Durch Erhitzen mit Alkohol wird es zersetzt unter Bildung eines in orangeroten kristallinen Krusten sich abscheidenden Körpers; gegen Säuren und Alkalien verhält es sich genau so, wie das Phenanthrenchinon, offenbar infolge davon, daß es zunächst unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von 2 Mol. Salzsäure in das letztere übergeht. Mit

alkoholischer Kalilösung übergossen, wird es gelöst. Die Flüssigkeit färbt sich dunkel. An der Luft geschüttelt, hellt sich dann die Lösung auf, wobei sie, im dunklen Zimmer betrachtet, ziemlich intensiv mit rein weißem Lichte phosphoresziert. Die gleiche Erscheinung zeigt auch das Phenanthrenchinon in alkalischer Lösung. Die Phosphoreszenz der alkalischen Lösung beruht auf der Oxydation des Phenanthrenchinons zu *Diphensäure*. Als Zwischenprodukt bildet sich nach RADZISZEWSKI's Theorie ein aldehydartiger Körper:



welcher, wie alle anderen Aldehyde, in alkoholischer Kalilösung die Phosphoreszenzercheinung zeigt.

Durch naszierenden Wasserstoff (am besten Eisen und Eisigsäure) werden die beiden Chloratome successive durch Wasserstoff ersetzt, wobei zuerst das Monochlorphenanthron entsteht; dieses krystallisiert in großen gelblichen Prismen, welche bei 122—123° schmelzen, ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform, sowie anderen chlor- oder bromhaltigen Lösungsmitteln. Am besten wird es aus Eisessig umkrystallisiert, worin es am schwersten löslich ist. Mit Salpetersäure von 1,3 spez. Gewicht erwärmt, giebt es *Nitrophenanthronchinon*.

Durch längere Einwirkung des Reduktionsmittels entsteht Phenanthron,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}$ , welches in glänzenden Täfelchen von braunroter Farbe krystallisiert und bei 148—149° schmilzt. Es ist leicht löslich in allen oben angeführten Lösungsmitteln. Von fixen Alkalien wird es mit grüner Farbe gelöst und durch Säuren ausgefällt. Mit Alkalidisulfiten giebt es keine Doppelverbindung. Auch phosphoreszieren im Dunkeln alkalische Lösungen der beiden Reduktionsprodukte nicht mehr. (Journ. prakt. Chem. 28. 168—75.)

## 7. Analytische Chemie.

**G. C. Stone, Manganbestimmung im Spiegeleisen.** F. WILLIAMS hat vorgeschlagen, eine Manganbestimmung auf die seiner Ansicht nach richtige Voraussetzung zu gründen, daß Mangan aus salpetersaurer Lösung durch chlores saures Kali als  $\text{MnO}_2$  niedergeschlagen werde. Lösen des  $\text{MnO}_2$  mittels Oxalsäure in bestimmter Menge bei Gegenwart von Schwefelsäure und Rücktitrieren eines Überschusses von Oxalsäure sollte die Bestimmung beenden. Vf. hat nun gefunden, daß der Manganniederschlag oxydulhaltig, und glaubt ihm eine konstante Zusammensetzung nach der Formel  $10\text{MnO}_2 \cdot \text{MnO}$  zusprechen zu dürfen. Die WILLIAMS'sche Bestimmung findet dann in des Vf's. Modifikation wie folgt statt:

0,5 g Spiegeleisen werden in 40 ccm Salpetersäure von 1,42 spez. Gewicht bei Siedehitze gelöst und ein Überschufs von chloresaurem Kali hinzugefügt, wodurch das Mangan als  $10\text{MnO}_2 \cdot \text{MnO}$ , nebst geringen Mengen unschädlichen Eisenoxydes gefällt wird. Man filtriert mit Hilfe einer Pumpe durch ein Asbestfilter, wäscht drei- bis viermal mit Wasser aus und bringt Filter nebst Niederschlag in einen Überschufs von Normaloxalsäurelösung (etwa 8 bis 8,5 g im Liter), fügt Schwefelsäure hinzu, erhitzt bis zur Auflösung des  $\text{MnO}_2$ , und titriert den Überschufs an Oxalsäure mit übermangansaurem Kali. (Engin. and. Min. Journ. 35. 318; B.-H.-Z. 42. 442—43.)

**Marquis, Über die quantitative Bestimmung der Weingerbsäure und ihre chemischen Reaktionen, verglichen mit denen der Galläpfelgerbsäure in Rotwein.** Zu den Versuchen diente ein echter Rotwein vom Kaukasus. Um zunächst festzustellen, wieviel ein gewogenes, vorher bei 110° getrocknetes Quantum weißer Gelatine sich im Verhältnis mit Weingerbsäure verbindet, und ob auch bei wiederholter Arbeit damit übereinstimmende Resultate von untereinander sich gleichbleibenden Gewichtsmengen erzielen lassen, wurden hinter einander drei Versuche der Art angestellt, daß man lufttrockene Gelatinestücke bei 110° trocknete, welche 16,44 p. c. Feuchtigkeit enthielten, jedes derselben besonders in Wasser löste, diese Lösungen mit dem weingerbstoffhaltigen zu untersuchenden Rotwein im Überschufs mischte und jede dieser Mischungen im Kölbchen auf dem Wasserbade so weit erhitze, bis der violettaussiehende voluminöse Niederschlag sich ganz zusammenballend an der Wandung des Gläschens festgesetzt und der überstehende Wein sich wieder vollständig geklärt hatte. Nun wurde der an Farbstoffintensität augenscheinlich unveränderte Wein durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter filtriert und zu anderweitigen Bestimmungen aufbewahrt.

Den rückständigen, am Boden des Kölbchens anhaftenden violett-schwarzen Niederschlag übergießt man mit kaltem Wasser und hebt ihn mittels eines stumpfwinklig gebogenen Glasstabes, dabei die Masse sorgfältig zum gröblichen Pulver zerkleinernd und mit Wasser nachwaschend, auf das Filter und wäscht ihn so lange mit 90 p. c. Alkohol aus, bis die abfließenden Tropfen nicht mehr gerötet, sondern ganz wasserhell erscheinen. Das Aussüßen beansprucht eine kurze Zeitdauer. Auch widersteht der Niederschlag vollkommen der Einwirkung von Wasser und Alkohol; denn die rosenrot gefärbten Waschflüssigkeiten erleiden durch Eisenchloridlösung keine Veränderung oder Dunkelfärbung, wohl aber wird das rötliche, wässrige und spirituöse Filtrat durch Zusatz weniger Tropfen verdünnten Ätzammoniaks oder verdünnter Kalilösung sofort dunkelgrün in grünblau übergehend gefärbt, welche Reaktion für den Weinfarbstoff bekanntlich als zuverlässiges Erkennungsmittel empfohlen worden ist. Der Niederschlag im Filter wurde bei 110° getrocknet und das nach zwei Wägungen gleichbleibende Gewicht ergab:

|            |        |        |   |        |               |   |       |       |
|------------|--------|--------|---|--------|---------------|---|-------|-------|
| I. Versuch | 0,1245 | Gelat. | + | 0,1289 | Weingerbsäure | = | 103,5 | p. c. |
| II. "      | 0,126  | "      | + | 0,1302 | "             | = | 103,3 | p. c. |
| III. "     | 0,1834 | "      | + | 0,1903 | "             | = | 103,7 | p. c. |

Demnach besteht der Niederschlag im Mittel aus 100 Tln. Gelatine und 103,5 Tln. Weingerbsäure.

In derselben Weise wurde der Weingerbstoff aus 10 ccm Rotwein durch Gelatinelösung gefällt. Man kann von der Gelatinelösung immerhin einen kleinen Überschuss anwenden, doch muß dann das Auswaschen des Niederschlagfilters, ehe man mit Alkohol beginnt, so lange mit warmem Wasser fortgesetzt werden, bis ein paar Tropfen dieses Filtrates auf einem Uhrgläschen über einer Spirituslampe verdunstet, keinen Rückstand mehr hinterlassen, oder bis einige Tropfen Waschflüssigkeit durch Alkoholzusatz keine Trübung erzeugen. Der ausgesüßte und getrocknete Niederschlag wog 0,0275. Berechnet fand sich darin 0,01398 Weingerbsäure, demnach im Liter dieses Weines 1,398 g.

Um auch die Eigenschaft der Verbindung des Tannins mit Gelatine im Rotwein zu erforschen, inwiefern sein Niederschlag dem der Weingerbsäure gleichkommt, oder sich von ihm unterscheidet, und durch welches Reagens die Gegenwart des Tannins im Wein aufzufinden ist, hat Vf. ein gewogenes Quantum bei 110° getrockneten Tannins im Rotwein gelöst, dessen Weingerbsäure vorher durch sorgfältiges Ausfällen mit Gelatine bewerkstelligt war. Dieser tanninhaltige Wein war an Klarheit und Farbenintensität dem ursprünglichen ähnlich; doch als jetzt mit dem Gelatinezusatz die Fällung begann, schied sich auch zugleich der Weinfarbstoff mit ab, so daß nach dem Erwärmen der Flüssigkeit der nun wieder klar gewordene Wein ein hell rosenrotes Aussehen zeigte. Das Aussüßen des Niederschlages mit Wasser entzog nur geringe Anteile Farbstoff, auch ließ sich durch Eisenchloridlösung im hell rosenroten Filtrat keine Dunkelfärbung wahrnehmen. Doch als hierauf der Niederschlag mit Alkohol behandelt wurde, entstand durch dasselbe Reagens in der rötlich gefärbten spirituösen Waschflüssigkeit sofort eine blauschwarze Färbung und ein flockenartiger Niederschlag.

Der vollständig ausgesüßte und getrocknete Niederschlag von violettgrauer Farbe und zwei andere in gleicher Weise aus wiederholten Versuchen gewonnene Niederschläge miteinander verglichen, zeigten sowohl durch den verschiedenen Tanninverlust, als auch durch den inkorporierten Farbstoffgehalt große Gewichts-differenzen, desgleichen auch solche Niederschläge, die nur mit Wasser allein ausgesüßt waren.

Untauglich für die quantitative Bestimmung des Tannins dürfte jedoch diese Methode für die qualitative Analyse Beachtung verdienen, zumal der Unterschied bei der Gerbsäure sich in ihrer Gelatineverbindung schon durch das Aussehen und durch die Lös- oder Unlöslichkeit in Alkohol kennzeichnen läßt, dann aber auch insbesondere aus nachstehenden Reaktionen, die der Vf. der besseren Übersichtlichkeit wegen tabellarisch zusammengestellt hat.



*Niederschlag aus Gelatine und Wein-  
gerbsäure:*

Aussehen des Pulvers violettschwarz, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Der Niederschlag löst sich in verdünnter Ätznatronflüssigkeit mit schmutzig grünbrauner Farbe, in dunkelbraun übergehend.

*Niederschlag aus Gelatine und  
Tannin:*

Aussehen des Pulvers violettgrau, teilweise löslich in Alkohol.

Der Niederschlag löst sich mit bräunlichgelber Farbe.

*Diese Lösungen geben Niederschläge:*

Mit neutralem essigsaurem Blei von rosa fleischfarbenem Aussehen, mit schwefelsaurem Kupfer hellblauen Niederschlag, mit salpetersaurem Quecksilber hellgelben Niederschlag.

Schwefelsäure bewirkt in der Lösung rosenrote Färbung und Absonderung eines braunroten Niederschlages; die überstehende Flüssigkeit wird farblos und klar.

Der Niederschlag aus Gelatine und Weingerbsäure

lösen sich in verdünnter Ätznatronflüssigkeit mit blauschwarzer Farbe

mit neutralem essigsaurem Blei von gelblich fleischfarbenem Aussehen, mit schwefelsaurem Kupfer etwas dunkler gefärbten Niederschlag, mit salpetersaurem Quecksilber etwas dunkler gefärbten Niederschlag.

Schwefelsäure bewirkt in der Lösung hellgelbe Trübung, die sich längere Zeit unverändert erhält.

Der Niederschlag aus Gelatine und Galläpfelgerbsäure

anfangs rotbrauner Farbe, in bräunlichgelb übergehend.

*In diesen Lösungen bewirken:*

Schwefelsäure tief himbeerrote Färbung und nach längerem Stehen einen solchen Niederschlag.

Salzsäure himbeerrote Färbung und augenblickliche Absonderung eines solchen Niederschlages; die überstehende Flüssigkeit wird klar und farblos.

Schwefelsaures Kupfer einen schmutzig graublauen Niederschlag.

Schwefelsaures Eisenoxydul einen blauschwarzen Niederschlag.

Neutrales essigsaures Blei einen dunkel violettgrauen Niederschlag.

Salpetersaures Silber eine braunschwarze Färbung.

(Pharmazent. Ztschr. f. Rufsl. 22. 641—45.)

Schwefelsäure schmutzig hellgelbe Trübung, aus welcher sich sofort braunlichgelbe Flocken abscheiden.

Salzsäure weißgelbe Trübung, die sich längere Zeit in der Flüssigkeit erhält.

Schwefelsaures Kupfer schmutzig blaugrünen Niederschlag.

Schwefelsaures Eisenoxydul schmutzig dunkelgrünen Niederschlag.

Neutrales essigsaures Blei einen hell rosabraunen Niederschlag.

Salpetersaures Silber eine rotbraune Färbung.

*Kleine Mitteilungen.*

**Verfahren zur Gewinnung von Barium- und Strontiumverbindungen**, von F. MUCK. [D. P.] *Patentanspruch.* Zum Zwecke der Gewinnung von Barium- und Strontiumverbindungen aus Gemischen von Barium- und Strontiumchlorid und anderen Chloriden, namentlich denjenigen des Natriums, Calciums und Magnesiums: Behandlung der diese Gemische enthaltenden eingedampften Mutterlauge mit heißer, gesättigter Kochsalzlösung, Auskristallisierenlassen des Gemisches von Barium- und Strontiumchlorid und Trennung der beiden Salze durch Behandlung einer kalt gesättigten Lösung derselben mit nicht viel mehr als dem doppelten Volum Salzsäure.

**Prüfung der Tapeten**, von A. GAWALOVSKY. Wie bekannt, stellt man an Tapeten, welche zur Wanddekoration von Wohn- und Schlafzimmern dienen sollen, bereits sehr rigorose Anforderungen hinsichtlich der hierbei verwendeten Farben, d. h. dieselben sollen giftfrei, insbesondere aber keine Arsenfarben sein. Gewöhnlich vermutet man nur in den grasgrünen und

laubgrünen Farben einen Arsengehalt, weil selbe vom Schweinfurter Grün oder Scheelschen Grün abstammen können. Aber auch rote, insbesondere die sehr beliebten bordeauxroten Tapeten können mit Arsenfarben (arsensaurem Eisenoxyd, auch Pompejirot, Antikrot) hergestellt sein. Außer den arsenhaltigen Farben sind aber auch alle als bedingt gesundheitsschädlich zu betrachten, welche unter dem Einflusse feuchter Atmosphäre, insbesondere aber kohlenäurereicher und überhaupt mit Säuredämpfen geschwängerter Luft (Atmungsluft, Speisendunst) gesundheitsschädliche Gase entwickeln können. So z. B. kann eine mit dem an und für sich ganz unschuldigen Ultramarin bemalte Zimmertapete infolge der Schwefelwasserstoffentwicklung unbedingt gesundheitsschädlichen Einfluß erlangen. Dies eben Gesagte gilt bis zu einer gewissen Grenze auch von den Arsenfarben, indem die Tapeten, wenn überhaupt arsenhaltig, als bedingt gesundheitsschädlich, wenn aber unter den vorhin erwähnten Umständen Arsenwasserstoff entwickelnd, als unbedingt gesundheitsschädlich zu bezeichnen sind. Vf. hat diese Klassifikation schon seit Jahren bei Beurteilung der Tapeten gelten lassen und kann selbe um so mehr empfehlen, als sie einerseits den Anforderungen der öffentlichen Gesundheitspflege, andererseits aber auch der Billigkeit gegenüber den Tapetenerzeugern entspricht. Eine arsenhaltige Tapete kann eben unter Umständen (d. i. bei Anwendung geeigneter Lackdecken in Kombination mit anderen Mineralfarben, welche auf den Arsenwasserstoff zerstörend oder absorbierend wirken) eben nur bedingt gesundheitsschädlich sein, wenn selbe durch Zufälligkeiten (in Form von Papierschnitzeln, bei Kinder-Puppenstuben, Konditoreipapeterien etc.) mit Nahrungsmitteln in direkte Berührung kommt und derart den Giftstoff a priori in die Genußmittel übertragen kann. Demgemäß teilt Vf. die Untersuchung der Tapeten in die der bedingten und unbedingten Gesundheitsschädlichkeit und verfährt in nachfolgender Weise:

Der Arsengehalt wird qualitativ ermittelt, indem ein Stück der Tapete successive in fließende Schmelze von früher arsenfrei befundenem Natriumnitrat und Natriumcarbonat eingetragen wird. Der ruhig fließende Schmelzrückstand wird in Wasser gelöst, filtriert. Von dem Filtrate bringt man 10—15 ccm in ein Probierglas, setzt Salpetersäure bis zum gelinden Vorwalten zu, kocht auf, läßt erkalten, fügt Silbernitrat zu\* und gießt zuletzt vorsichtig eine 2—3 cm hohe Schicht Ammoniak darauf. Tritt an der Berührungszone beider Flüssigkeiten eine gelbe Zonenschicht auf, so ist dies ein untrüglicher Nachweis für den Arsengehalt der Tapete. Die gelbe Schicht wird um so intensiver auftreten, je größer dieser Arsengehalt ist, so daß man bei einiger Übung bald auch approximative quantitative Schätzung vornehmen kann. Hiermit ist die bedingte Gesundheitsschädlichkeit der Tapete konstatiert. Nun bringt man eine größere Anzahl reservierter Tapetenschnitzel und ein halb mit lauem Wasser gefülltes Probierglas derart in ein geräumiges Pulverglas, daß kein Wasser aus dem Probierglas ausfließen und die Tapetenschnitzel benässen kann. In gleicher Weise setzt man noch ein zweites halb mit kohlensaurem Wasser\*\* und ein drittes ebenso mit verdünnter Essigsäure (Speiseessig) gefülltes Probierglas und klemmt zwischen Stöpel und Flaschenmündung zwei Filterpapierstreifen, von denen (nach HAGER's Methode, Handbuch der pharm. Praxis I. 494) der eine mit Bleiessig, der andere mit Silbernitrat getränkt ist. Nun stellt man mehrere Tage bei Seite und beobachtet, ob Schwärzung der Streifen eintritt. Der Bleiessigstreifen zeigt in diesem Falle an, daß die Tapete wegen Schwefelwasserstoffentwicklung unbedingt gesundheitsschädlich ist. Den mit Silbernitrat getränkten Streifen bringt man in 10 prozentige Kaliumcyanatlösung und läßt zwei Stunden darin. Ist der Streifen bleibend geschwärzt, so wird die Tapete wegen Arsengehalt als unbedingt gesundheitsschädlich bezeichnet. Vf. hat diese Methode vielfach erprobt und immer höchst zutreffend gefunden. So z. B. untersuchte Vf. in jüngster Zeit 82 Tapetensorten, und zwar 36 grüne, 24 bordeauxrote und 22 blaue, sämtlich aus der Bonner Fahren- und Tapetenfabrik stammend, und kann mit Befriedigung konstatieren, daß keine einzige Sorte weder bedingt noch unbedingt gesundheitsschädlich befunden wurde, was sich übrigens durch Arsenbestimmungen nach MARSH zweifelsohne bekräftigte. (Rundschau f. Chemie u. Pharmazie, Leitmeritz.)

**Direkte Eisenerzeugung in Amerika.** Nachdem R. J. ANDERSON auf einem Eisenwerke in Pennsylvanien festgestellt hatte, daß die Fabrikation von Eisen nach dem direkten Verfahren von C. W. SIEMENS im großen mit verhältnismäßig geringen Kosten möglich sei, wurde vor einiger Zeit in Pittsburg die SIEMENS-ANDERSON-Steel-Company zur Ausbeutung des Verfahrens gegründet. Das Prinzip des Verfahrens ist folgendes: Eisenerz wird durch Kohle bei einer solchen Temperatur reduziert, daß das gebildete Eisen in festem Aggregatzustande verbleibt, während die Gangarten des Erzes, die Brennmaterialasche und die Zuschläge zu einer flüssigen Schlacke, zusammenschmelzen, die vom Eisen durch Abstechen oder Zängen soviel als möglich

\* Ein allfällig auftretender geringer Schleier von Chlorsilber stört nicht; ist viel Chlor vorhanden, so filtriert man vorher nochmals durch Glaswolle.

\*\* Hat man gerade kein Sodawasser zur Hand, so mischt man ex tempore ca. gleiche Teile Acid. tartaric. und Natr. bicarbonic., die man unmittelbar vor dem Einsetzen in das Glas mit etwas Wasser näßt.

entfernt wird. Die Hütte besteht aus der Erzzerkleinerungsanstalt und vier SIEMENS'schen Drehöfen von der auch bei Puddelöfen angewendeten Einrichtung. In Höhe der Absturzbühne der die Hütte berührenden Baltimore-Ohio-Eisenbahn stehen vier BLAKE'sche Steinbrecher, welche Erz, Kohle und Kalkstein bis auf Graupengröße zerkleinern. Paternosterwerke führen das zerkleinerte Material in eine Reihe von Kästen, deren untere Auslaßöffnungen 3,35 m über der Hüttensohle liegen. Aus diesen gelangt das Material in Wagen, welche auf Geleisen über die Öfen gefahren werden können, um die Beschickung durch umklappbare Rinnen in letztere stürzen zu können. Jeder Ofen besitzt zwei Regeneratoren und zwei Gaserzeuger. Außerdem liegt unter demselben Dache noch ein drei Tonschammer zum Bearbeiten der Luppen. Die Regeneratorkammern sind 6,40 m hoch, 0,35 m lang und 2,33 m breit. Die feuerfeste Ziegelfüllung besteht aus Woodlandsteinen. Die Öffnung, durch welche das Gas eintritt, hat eine ovale Gestalt von 9,01 m Länge und 0,33 m Höhe. Über dieser Öffnung liegen noch zwei halbmondförmige Züge, von denen jeder mit einem Regenerator in Verbindung steht. Durch den einen tritt die in einem der Regeneratoren erhitzte Luft und verbrennt das aus der unteren Öffnung kommende Gas, worauf die verbrannten Gase durch den anderen Regenerator zu der gemeinschaftlichen, 27 m hohen Esse gehen.

Die Gas- und Luftventile der Regeneratoren, sowie die Zugklappen der Esse werden von der Kopfseite des Drehofens aus gehandhabt. Letzterer besitzt einen 25 mm starken, cylindrischen, doppelt vernieteten Mantel und gusseiserne Kopfstücke. Die lichte Länge des Mantels beträgt 35,6 m, der lichte Durchmesser 3,35 m. Die Ausmauerung besteht aus 0,11 m hohen Steinen, auf welchen eine Erzschiebt eingeschmolzen ist. An der Kopfseite des Drehofens liegen die Arbeitsöffnung mit der Einsatztür und drei Schlackenabstiche. Die Bewegung des Drehofens bewirkt eine zweicylindrige Dampfmaschine mit 0,35 m Hub- und 0,20 m Cylinderdurchmesser. Da eine doppelte Schneckenradübersetzung vorgesehen ist, so macht der Drehofen nur eine Umdrehung in fünf Minuten, während die Maschinenwelle sich 180 bis 300 mal in einer Minute umdreht. Der Drehofen wird von zwei Paar Stahlrädern getragen, von welchen das hintere Paar auf Rollen läuft, um den durch Temperaturdifferenzen bedingten Längenausdehnungen des Mantels gerecht zu werden. Beim Beschicken der Öfen wird die oben erwähnte Rinne in die Beschickungsöffnung eingeführt, und werden sodann 2500 kg Erz, 600—800 kg Kohlen und wenn nötig, bis zu 200 kg Zuschlagsmaterial in das Ofeninnere gestürzt. In Zukunft soll als Reduktionsmittel nur Staubkohle verwendet werden.

Nachdem der Ofen unter fortwährender Drehung während acht Stunden geheizt worden, ist die Reduktion des Erzes beendet, und wird nun die Schlacke in eiserne Wagen abgestochen. Sodann werden die einzelnen Luppen, welche oft von sehr unregelmäßiger Gestalt sind, herausgenommen und unter dem Hammer gezängt. Letzteres muß schnell vor sich gehen, da die anfänglich heiße und flüssige Schlacke bald anfängt, zu erstarren. Das Gewicht der Luppen schwankt zwischen 88 und 113 kg, und beträgt das Ausbringen 47—53 p. c. des eingesetzten Erzes. Das Ausbringen ist allerdings geringer als das früher von TUNNER und HOLLEY angegebene, welches nach ersterem 72,4 p. c., nach letzterem sogar 88 p. c. beträgt. Der Grund hierfür ist in dem hohen Kieselsäure- und dem geringen Kalkgehalt der Erze zu suchen. So enthielt z. B. ein in Pittsburg verhüttetes Erz aus Kanada 12,07 p. c. Kieselsäure, 9,42 p. c. Kalk, 52,21 p. c. metallisches Eisen, 3,75 p. c. Thonerde und 0,03 p. c. Phosphor. Die aus diesem Erz hergestellten Luppen enthielten 82,57 p. c. Eisen, 0,006 p. c. Phosphor, 0,021 p. c. Schwefel und 16,95 p. c. Schlacke. Der Kohlenverbrauch für eine Tonne Luppen beträgt 3,25 Tonnen. In dieser Zahl ist der Bedarf für die Gaserzeuger und Dampfkessel mit eingerechnet. Die Luppen werden als Zuschlagsmaterial für die Flammofenflußstahlerzeugung verwendet. (Polyt. Notizbl. 88. 244—246.)

**Darstellung von Strontiumoxyd durch Glühen von Strontiumsulfat mit Bariumoxyd**, von JUL. LOHSE. Gemahlener Witherit wird unter Zusatz von 10 p. c. Kohle durch Glühen in Bariumoxyd verwandelt. 150 Tle. dieses rohen Produktes werden mit 200 Tln. gemahlener Celestins (Strontiumsulfats) unter Zusatz von Wasser innig gemischt, so daß ein homogener Brei entsteht, das Wasser verdampft, der Rückstand gegläht, endlich ausgewaschen und eingedampft. Obgleich 152,8 Bariumoxyd genügen, um 185,2 Strontiumsulfat in Strontiumoxyd zu verwandeln, so nimmt man doch gern einen Überschuss von schwefelsaurem Strontian, um sicher zu sein, daß das gewonnene Strontiumoxyd nicht durch unverändertes Bariumoxyd verunreinigt ist. (D. P.)

**Desinfektion durch Bromdampf**, von A. WERNICH. Der Vf. hat Versuche angestellt, um zu konstatieren, ob die zur Desinfizierung der Luft häufig angewandte, jedoch nach den neueren Forschungen in ihrer Wirkung als zweifelhaft befundene schweflige Säure durch Brom zu ersetzen sei. Er bediente sich dabei des von A. FRANK vorgeschlagenen Verfahrens der Imprägnation von Kieselguhr mit Brom. 1 Vol. Kieselguhr vermag bis 7 Vol. Brom aufzunehmen, so daß das Brom in diesem Zustande in geschlossenen Gefäßen bequem aufbewahrt werden kann,

während bei Luftzutritt ein allmähliches Entweichen desselben stattfindet. Bringt man das Bromgefäß an einem hohen Punkte an, so verteilen sich die Dämpfe wegen ihrer großen Dichtigkeit über den ganzen Raum. Es wurden nun milzbrandhaltige Seidenfäden in verschiedenen Entfernungen von der Bromquelle aus gelegt und sechs Stunden der Einwirkung des Dampfes überlassen. Hierauf wurde durch Impfversuche an Mäusen konstatiert, inwieweit die Milzbrandfäden ihre Wirksamkeit eingebüßt hatten. Die am weitesten entfernt gewesenen Fäden töteten noch 75 p. c. der damit geimpften Tiere, die näher gelegenen dagegen nur 25 p. c., oder wirkten gar nicht. Es wurde daraus geschlossen, daß man zur vollständigen Desinfektion größerer Räume mehrere Bromdampfquellen anbringen muß, und berechnet, daß auf jeden Kubikmeter Luft 4 g Brom aus Kieselguhr zu verdampfen seien. (Deutsche mediz. Wochenschr.; Pol. Notizbl. 38. 269.)

**Silberproduktion Deutschlands in den Jahren 1881—1882, nach Veröffentlichungen von LANDSBERG.**

| Preußen :                                          | 1882           | 1881           |
|----------------------------------------------------|----------------|----------------|
|                                                    | Kilogramm      |                |
| Stolberger Gesellschaft . . . . .                  | 26 130         | 20 227         |
| Rheinisch-Nassauische Gesellschaft . . . . .       | 7 608          | 6 212          |
| Mechernicher Bergwerksverein . . . . .             | 5 108          | 4 438          |
| Commerner Bergwerksverein . . . . .                | 988            | 1 181          |
| A. POENSGEN u. Söhne . . . . .                     | 1 175          | 1 382          |
| Rothenbacher Hütte . . . . .                       | 901            | 969            |
| Walther Cronck's Werke (GIESCHE'S Erben) . . . . . | 3 679          | 4 056          |
| Friedrichshütte bei Tarnowitz . . . . .            | 5 245          | 5 532          |
| Manfelder Werke . . . . .                          | 62 708         | 59 836         |
| <b>Hannover:</b>                                   |                |                |
| Oberharz . . . . .                                 | 32 592         | 26 385         |
| Unterharz . . . . .                                | 3 375          | 3 854          |
| <b>Nassau:</b>                                     |                |                |
| Emser Hütte (Remy Hoffmann) . . . . .              | 7 403          | 6 887          |
| Goldschmidt Braubach . . . . .                     | 6 085          | 5 515          |
| <b>Sachsen:</b>                                    |                |                |
| Freiberg . . . . .                                 | 50 985         | 39 133         |
| <b>Zusammen</b> . . . . .                          | <b>213 982</b> | <b>185 607</b> |

(Österr. Ztschr. 31. 427.)

**Siemens' elektrischer Schmelzofen.** Weitere Versuche mit diesem Apparate (80. 776) haben ergeben, daß die Gußmasse eines gegebenen Metalles, welches mit Erfolg in dem Ofen geschmolzen werden kann, sowie die Zeit, welche der Guß in Anspruch nimmt, abhängig ist einmal von dem Verhältnisse zwischen dem Verflüchtigungs- und Schmelzpunkte, d. h. von der Temperaturhöhe, um welche der Verflüchtigungspunkt den Schmelzpunkt überschreitet, dann von der Wärmeleitungsfähigkeit des Metalles. Es kann z. B. Platin in kürzerer Zeit und in größerer Quantität im Verhältnisse zu der angewandten Energie geschmolzen werden, als Stahl. Einzelne Metalle verhielten sich beim Schmelzen wie folgt:

*Schmiedeeisen.* 6 Pfd. schmolzen in 20 Minuten und gaben, ähnlich wie Ni und Co, ein kristallinisches, nicht schmiedbares Metall, durch Manganzusatz schmiedbar zu machen.

*Stahl.* 20 Pfd. schmolzen in einer Stunde, und der Guß war blasig.

*Weißes Roheisen* zeigte, für sich umgeschmolzen, keine Veränderung der Bruchfläche, wurde aber, mit Kohle umgeschmolzen, grau.

*Graues Roheisen* erleidet keine wesentliche Veränderung.

*Spiegeleisen* scheidet beim Erkalten Graphit ab.

*Siliciumroheisen*, mit 10 p. c. Si, scheidet nur wenig Graphit aus.

*Nickel.* Ein Pfund wurde in acht Minuten flüssig, und nahm bei Zusatz von Kohlenstaub Kohlenstoff auf und wurde dunkelgrau.

*Kupfer*, wovon  $\frac{3}{4}$  Pfd. mit Kohle eine halbe Stunde geschmolzen wurde, verflüchtigte sich sehr stark.

*Platin.* 8 Pfd. schmolzen in einer Viertelstunde.

*Wolfram.*  $\frac{1}{2}$  Pfd. läßt sich nur in kleinen Quantitäten schmelzen und es entstehen schwam-

mige Gufastücke; bei Kohlezugabe erniedrigt sich der Schmelzpunkt unter teilweiser Verflüchtigung und Aufnahme bis zu 1,8 p. c. Kohlenstoff. (SIEMENS, wiss. techn. Fragen. 2. Folge 113; B.- u. H.-Ztg. 42. 394.)

**Ätztinte für Glas**, von MAX MÜLLER. Um Zeichnungen oder Schriftzüge auf Glas sichtbar zu ätzen, bedient man sich der Flußsäure oder deren sauren Salzen. Man setzt die Gegenstände, welche geätzt werden sollen, entweder den Dämpfen der Flußsäure aus, die man aus einem Gemische von gepulvertem Flußspat oder Kryolith mit konzentrierter Schwefelsäure durch gelindes Erwärmen entwickelt, oder man behandelt sie mit einer wässrigen Lösung der Säure — der Flußsäure, Acid. hydroflor. des Handels. Die Oberfläche der zu ätzenden Gegenstände wird zuvor mit einem Deckgrunde, Wachsaspaltlack oder Firnis überzogen und mit Hilfe eines Radierstiftes nur diejenigen Stellen freigelegt, welche eine Ätzung erfahren sollen. Flußsäuredampf giebt matte, wässrige Flußsäure, je nach der Konzentration, matte oder blanke Ätzungen, während Fluorwasserstofffluorammonium stets blanke Ätzungen hervorruft. Eine wässrige Lösung letztgenannten Salzes, mit Flußsäure vermischt, ätzt, wenn die Verhältnisse richtig getroffen sind, ganz vorzüglich und sehr gleichmäßig matt. So einfach das Verfahren der Glasätzung auch ist, es ist immerhin zeitraubend, da man das Glas zuerst mit dem Ätzgrunde überziehen und diesen dann teilweise wieder fortnehmen muß. Ganz neuerdings wird nun ein Präparat unter dem Namen Ätz- oder Glättinte in den Handel gebracht, welches mit einer gewöhnlichen Schreibfeder auf Glas aufgetragen, in ganz kurzer Zeit eine deutlich sichtbare, scharfe Ätzung hervorruft. Das Glas bedarf keiner vorherigen Präparation, und zum Schreiben kann man sich einer jeden Stahlfeder bedienen, die nicht nennenswert angegriffen wird, wenn man sie nach jedesmaligem Gebrauche mit Wasser reinigt. Es leuchtet ein, daß derartige Präparate einer ausgedehnten Anwendung fähig sind. Wenn sie auch keineswegs berufen sein können, das bisher übliche Verfahren zu verdrängen, so sind sie doch überall da am Platze, wo es sich darum handelt, schriftliche Vermerke an Glasgefäßen anzubringen, Graduierungen vorzunehmen oder bereits fertige dekorative Glasätzungen an nötigen Stellen leicht und schnell auszubessern.

Eine solche Tinte, welche sich der Vf. behufs chemischer Untersuchung verschaffte, wurde in kleinen Guttaperchaflaschen in den Handel gebracht. Das betr. Gefäß faßte nur 12 ccm Wasser und enthielt kaum 18 g der Ätztinte. Der Inhalt des Fläschchens, welches 2 M. 50 Pf. kostete, bestand aus einer milchigen Flüssigkeit, etwa von der Konsistenz einer dicken Kalkmilch. Die weißliche Trübung war hervorgerufen durch zart verteilten schwefelsauren Baryt, der sich nach einigem Stehen schwer zu Boden senkte. Die darüber stehende klare Flüssigkeit enthielt Flußsäurefluorammonium und Oxalsäure. Der in diesem Falle völlig indifferente schwefelsaure Baryt hat offenbar nur den Zweck, die eigentliche ätzende Flüssigkeit entsprechend zu verdicken, damit sich mit dieser gut schreiben läßt und das auf Glasgegenständen Geschriebene nicht ausläuft. Vf. hat nun die Ätztinte herzustellen versucht und ist bald zu einer Vorschrift gelangt, die ein noch besseres Präparat liefert, als bisher aus dem Handel erhältlich ist.

Man reibt in einem Porzellanmörser gleiche Teile Fluorwasserstofffluorammonium und getrockneten, gefällten schwefelsauren Baryt zusammen. Das innige Gemisch wird in einer Platin-, Blei- oder Guttaperchachale successive mit rauchender Flußsäure übergossen, bis nach tüchtigem Rühren (am besten mit einem dünnen, Pistill ähnlichen Guttaperchastäbchen) das Stäbchen nur noch sehr schnell verschwindende Eindrücke hinterläßt. Mit der so erhaltenen dicklichen Flüssigkeit läßt sich mittels einer gewöhnlichen Stahlfeder auf Glas sehr gut schreiben, die Ätzung erfolgt momentan und fällt außerordentlich schön matt aus, so daß die geätzten Stellen auf weite Entfernung hin sichtbar sind. Es genügt, die Tinte nur etwa 15 Sekunden auf das Glas einwirken zu lassen, längere Zeit kann unter Umständen sogar von Nachteil werden, da leicht die Ränder an Schärfe verlieren. Bei Anwendung geringerer Mengen Fluorammonium, und auch wenn die Flußsäure weniger konzentriert genommen wird, werden blankere Ätzungen erhalten, besonders im letzteren Falle bleiben die Ränder auch bei längerer Dauer der Einwirkung scharf, die Deutlichkeit der Schriftzüge erleidet darunter aber Einbuße. Zur Herstellung einer guten Ätztinte ist die Qualität des schwefelsauren Baryts von großer Wichtigkeit. Derselbe muß aus einer Barytsalzlösung (Chlorbarium) mit überschüssiger Schwefelsäure gefällt, durch Dekantation sehr gut ausgewaschen, filtriert und bei etwa 120°C. getrocknet werden. Nur in diesem Falle gelingt es, ihn genügend zart zu verteilten. Die Ätztinte kann natürlich nicht in Glasflaschen aufbewahrt werden, man muß hierzu Guttaperchagefäße verwenden, die mit einem mit Wachs oder Paraffin getränkten Korkstopfen verschlossen werden können. Das Verdickungsmittel, der schwefelsaure Baryt, setzt sich, infolge seiner spezifischen Schwere, natürlich leicht zu Boden; man muß daher vor jedesmaligem Gebrauche die Tinte tüchtig durchschütteln. Sehr gut und leicht gelingt dieses, wenn man in das Gefäß einige gröbere Hagel-(Schrot-)körner bringt, die von der Flüssigkeit selbst weder angegriffen werden, noch deren Zusammensetzung ändern, aber eine sehr schnelle und gründliche Durchmischung ermöglichen. Vorzüglich eignen sich zur Aufbewahrung der Ätztinte jene kleinen cylindrischen Guttaperchagefäße, welche als Salzsäuregefäße für den SCHREIBLER'schen Kohlensäurebestimmungsapparat gefertigt werden und von jeder Hand-

lung, die sich mit dem Vertriebe chemischer Apparate befaßt, bezogen werden können. Man befestigt dieselben in einem sogen. Spundkorke und hat somit ein stabiles und praktisches Ätztintenschreibzeug.

Auch in Glasgefäßen kann die Tinte aufbewahrt werden, wenn man erstere im Inneren mit einer dünnen Wachsschicht überzieht. Zu diesem Zwecke erwärmt man das Gefäß über einer Spiritus- oder farblos brennenden Gasflamme, thut ein Stückchen Wachs hinein und läßt das sofort schmelzende Wachs unter beständigem Drehen an den Wandungen des Fläschchens erkalten. In einem so vorbereiteten Glasfläschchen läßt sich auch rauchende Flußsäure lange Zeit hindurch unverändert aufbewahren. Hat man mit der Tinte den betreffenden Glasgegenstand beschrieben, so spült man mit Wasser ab und trocknet mit einem Tuche. Da konzentrierte Flußsäure, mit der Haut längere Zeit in Berührung, leicht unangenehme, unter Umständen sogar bösartige Entzündungen und Geschwüre hervorruft, so ist bei Benutzung der Tinte Vorsicht anzuraten. Um mit Flußsäure erzeugte matte Ätzungen deutlicher und auf weitere Entfernungen hin sichtbarer zu machen, was bei zart produzierten Glasgegenständen, z. B. zu chemischen Zwecken dienenden Büretten, Eudiometern etc. besonders wünschenswert und notwendig ist, so pflegt man die Ätzungen mit Thonschlamm, Mennige oder Kienruß einzureiben. Von diesen Körpern bleibt an den geätzten Stellen eine geringe Quantität haften, die aber nicht festsitzt und sich leicht abnutzt. Die mit dieser Tinte hervorgerufenen Ätzungen sind so rauh, daß, wenn man sie mit einem Stückchen Metall einreibt, dieses an den geätzten Stellen ziemlich fest mit der dem Metalle eigentümlichen Farbe und Glanz haften bleibt. Reibt man z. B. eine auf einer Flasche mit Ätztinte angebrachte Signatur mit einem Stückchen Messing ein (am besten mit einem stärkeren Drahte), so erscheint die Signatur trefflich vergoldet. Schützt man das Metall durch einen Überzug eines farblosen Lackes, so hat man leicht eine brillante und dauerhafte Etiquette hergestellt. In gleicher Weise kann man Blei etc. verwenden. Für chemische Apparate benutzte Vf. Platin, das sich auch ohne Überzug hält und infolge der Weichheit des Metalles leicht einreibt. (Sprechsaal 1883. 429; Ind.-Bl. 20. 317—18.)

**Reinigung von Petroleumbenzin**, von GRAZER. Der unangenehme Geruch des Petroleumäthers kann nach Versuchen vom Vf. weder durch Holzkohle noch durch Tierkohle, noch durch Behandlung mit Soda, Bleicarbonat oder Bleioxydkali beseitigt werden. Dagegen wurden befriedigende Resultate beim Schütteln von Benzin mit einer Mischung von 2 Tln. Kaliumdichromat, 12 Tln. Wasser und 3 Tln. Schwefelsäure und nachfolgendes Waschen erhalten. Der noch zurückbleibende Geruch kann neutralisiert werden, wenn man das Produkt mit Eau de Cologne schüttelt, zwei bis drei Wochen stehen läßt und dekantiert. (Scient. Amer. 1883. 405.)

**Patente:** C. RICHARD, Weisstein. *Phonolithlack*. 40 Harz, 20 Paraffinöl, 40 Bolus wird als Anstrich für Dächer benutzt. (D. P. 14958. 30. Dez. 1880.) — TH. RICHTERS, Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus den Gasreinigungsmassen vor der Regeneration derselben durch Auslaugen, Ausdampfen oder durch Durchblasen von Luft durch die Reinigungsmasse. (D. P. 15206. 31. Juli 1880.)

**Inhalt:** Beyer, C., Phenylloxycetimidoläther 758. — Bischoff, C., Zur Bildung von Arsenwasserstoff 753. — Direkte Eisenerzeugung in Amerika 764. — Fittica, F., Viertes Monobromphenol 756. — Gawalovsky, A., Prüfung der Tapeten 763. — Gauthier, A., Einwirkung von Phosphorsäure auf Phenol und Kresol 756. — Grazer, Reinigung von Petroleumbenzin 768. — Hart, W. P., Selen in rober Salzsäure 753. — Herzfeld, A., Maltose 755. — Hesse, O., Benzochinon 753. — Lachowicz, Br., Dichlorphenanthron 760. — Landsberg, Silberproduktion Deutschlands in den Jahren 1881—1882 766. — Lecoq de Boisbaudran, Abscheidung des Galliums 753. — Leimann, E., Verschiedenes chemisches Verhalten aromatischer Diamine 760. — Lohsse, Darstellung von Strontiumoxyd 765. — Marquis, Quantitative Bestimm. der Weingerbsäure 761. — Meyer, R., Hydroxylierung durch direkte Oxydation 755. — Miller, A. K., Brenzcatechin-carbonsäuren 758. — Muck, F., Gewinn. von Barium- und Strontiumverb. 763. — Müller, M., Ätztinte für Glas 767. — Richard, C., Phonolithlack 768. — Richters, Th., Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak 768. — Schramm, J., Thallium 753. — Senff, P., m-Benzyltoluol, m-Tolylphenylketon, m-Benzoylbenzoesäure 756. — O'Shea, L. T., Konstitution des Chlorkalkes 763. — Siemen's elektrischer Schmelzofen 766. — Stone, G. C., Manganbestimmung im Spiegeleisen 761. — Stuart, Ch. M., Kondensationsprodukte von Benzaldehyd mit Malon- und Isobornsteinsäure 756. — Varenne, E., Bildung des Mesitylens 755. — Weddige, A., Polymeres Trichloracetnitril 759. — Wernich, A., Desinfektion durch Bromdampf 765. — Wislicenus, J., Methyl- $\beta$ -butylketon 763.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

## REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

### Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

#### Apparate

mit Abbildungen auf Tafel III. und IV.

**Thermoregulator**, von LOTHAR MEYER. (Fig. 1 und 2 Taf. III.). Gleichförmigkeit der Temperatur bei Luft-, Wasser- und anderen Bädern läßt sich am schärfsten durch einen nach dem von ANDREA (78. 625) empfohlenen Prinzip konstruierten Regulator erreichen, welcher in einem kleinen, durch Quecksilber abgesperrten Luftraume eine kleine Quantität einer wenig unterhalb der nicht zu überschreitenden Temperatur siedenden Flüssigkeit enthält. Statt der von ANDREA benutzten hat Vf. die bequemere Form des von BUNSEN verbesserten KEMP'schen Regulators angewandt, den er ganz aus Glas, nur das untere Ende des Zuleitungsrohres aus durchlöchertem Platinblech herstellen läßt. Um ihn zu füllen, ersetzt er das Zuleitungsrohr durch ein an beiden Enden angezogenes, bis in die Kammer des Regulators reichendes Glasrohr *n*, verbindet den Seitenansatz *p* mit der Wasserluftpumpe, kehrt den Regulator um und taucht das Ende des ausgezogenen Rohres einen Augenblick in die einzubringende Flüssigkeit, dann in Quecksilber, bis die Kammer nahezu, aber noch nicht ganz gefüllt ist (Fig. 1). Alsdann wird der Apparat aufgerichtet, ein wenig Quecksilber nachgegossen und das Zuleitungsrohr *q* eingesetzt (Fig. 2). Beim Gebrauche wird letzteres zunächst in die Höhe gezogen und, sobald das Luftbad der gewünschten Temperatur nahe kommt, mit seinem unteren Ende bis in das Quecksilber eingeschoben, so daß die Gaszufuhr auf ein Minimum beschränkt wird. Durch vorsichtiges Schieben läßt sich leicht die Stellung finden, in welcher die Spannung des in der Kammer entwickelten Dampfes das Quecksilber gerade so weit empordrückt, daß bei der richtigen Temperatur die untere Öffnung des Gaszuleitungsrohres eben gesperrt wird. Da das Luftbad sich sehr langsam abkühlt, aber rasch erwärmt, so ist es zweckmäßig, den Regulator zunächst auf eine etwas zu niedrige Temperatur einzustellen.

Zweckmäßig läßt man sich eine größere Zahl solcher Regulatoren blasen, beschickt sie mit Stoffen, deren Siedepunkte ungefähr 30° auseinander liegen, und hebt sie in einem passenden, dem für Probiercylinder ähnlichen Gestelle der Reihe nach geordnet zum Gebrauche auf. Geeignete Stoffe sind für Wasserbäder: Chloräthyl, Äther, Schwefelkohlenstoff, Gemische aus Äther und Alkohol, reiner Alkohol oder Benzol, ferner für Luftbäder: Wasser, Toluol, Xylol oder Amylalkohol, Cumol oder Terpentinöl, Anilin oder Phenol, Naphtalin, Diphenyl oder Diphenylmethan, Diphenylamin und allenfalls noch Anthracen. Reinheit der Stoffe ist nicht erforderlich; die bei gewöhnlicher Temperatur starren sind sogar im unreinen Zustande bequemer, da sie niedriger schmelzen, und Stoffe von hohem Schmelzpunkte ungeeignet sind. Von starren Körpern darf man nur sehr wenig einbringen, da der Überschufs herausdestilliert und die Gasleitungsrohren verstopft. Für Temperaturen über dem Siedepunkte des Quecksilbers empfiehlt sich der v. BABO'sche Regulator. (Ber. Chem. Ges. 80. 1221.)

**Über Luftbäder**, von LOTHAR MEYER. Fig. 3–5 Taf. III. zeigt ein aus vier konzentrischen Kupferblechcylindern zusammengesetztes Luftbad, zu verschiedenen Zwecken hergerichtet, und zwar Fig. 3 als Trockenkasten, Fig. 4 zur Destillation von Stoffen, die sich an der erhitzten Glaswand gleich zersetzen, und Fig. 5 zur trocknen Destillation von

Stoffen, welche nicht über eine bestimmte Temperatur erhitzt werden sollen, wie z. B. Citronensäure für die Herstellung von Aconitsäure etc. Der innerste Cylinder umschließt den zu erhitzenden Raum *A*, welcher unten durch den mit Bajonetverschluss einzusetzenden doppelten Boden *a*, oben durch den aufgesetzten doppelt tubulierten Deckel *b* verschlossen werden kann. Dieser Deckel *b* trägt drei Träger *h* (von denen einer gezeichnet), auf welchen der zweite Deckel *g* ruht, der den Tubus *i* für den Thermoregulator *r* trägt, von zwei Löchern für die Tuben *k* und *l*, von *b* und von in zwei konzentrischen Kreisen stehenden kleinen Löchern für den Durchtritt der Heizgase durchsetzt wird. Mit diesem Deckel *g* sind die beiden Cylinder *d* und *f* fest verbunden, während *e* mit *c* unten zusammenhängt und mit ihm von drei Füßen getragen wird. Der Apparat läßt sich daher ganz zerlegen. Die Heizung geschieht durch den mit regulierbarem Luftzutritte versehenen, an den drei Füßen des Apparates befestigten weiten Messingring *m m*, in welchen in Abständen von 3 cm Löcher von 2—3 mm Durchmesser gebohrt sind. Die aus diesen hervortretenden Flämmchen brennen sehr ruhig und lassen sich vorzüglich regulieren. Mit dem Gasaufwande, welchen ein gewöhnlicher kleiner, für einen einzigen BUNSEN'schen Brenner bestimmter Gashahn liefert, läßt sich der etwa 5 l haltende Raum *A* sehr leicht auf und sogar über 300° C. erhitzen, selbst wenn er unten offen bleibt. Um dies zu erreichen, ist es aber wesentlich, daß die Zwischenräume zwischen den einzelnen Cylindern, durch welche die Flammengase zirkulieren, nicht weiter als etwa 10 mm sind, und daß der äußerste Cylinder *f* noch einen Schutzmantel aus einem schlechten Wärmeleiter erhält. Vf. umgibt ihn entweder mit einem nicht dicht anliegenden Cylinder von Asbestpappe, so daß ein luftgefüllter Raum zwischen beiden bleibt, der oben natürlich abgeschlossen werden muß; oder er läßt den Cylinder *f* doppelt machen und den Zwischenraum mit Kieselguhr oder Schlackenwolle ausfüllen. Beide Methoden haben sich gut bewährt.

Zum Erhitzen von Röhren dient der Fig. 6 im Querschnitte abgebildete Ofen, dessen Einrichtung aus der Zeichnung leicht verständlich ist. Das wesentliche ist auch hier, daß die Kanäle, durch welche die warme Luft zirkuliert, sehr eng sind, kaum 1 cm weit. Die acht im Ofen liegenden Eisenrohre durchsetzen die kurzen Wände derselben. Letztere sind nicht doppelt, jedoch überdeckt mit je einer nach oben aufzuschlagenden Klappe aus Eisenblech, welche mit ihren Rändern der Wand möglichst nahe anliegt, von den offenen Enden der Rohre jedoch etwas absteht. Explodiert ein Glasrohr, so werden die Trümmer desselben von der lose hängenden Klappe aufgefangen. Zwischen den Eisenrohren läßt sich ein BABO'scher Regulator, *r*, Fig. 6, anbringen. Die Heizgase treten, nachdem sie diesen und das Thermometer umspült, durch Löcher im Deckel *g* aus. Letzterer bildet mit den Seitenwänden *ff* zusammen ein einziges Stück, das sich abheben läßt, so daß das Innere des Ofens vollkommen zugänglich ist. Dies ist für die Haltbarkeit wichtig, damit der Lack erneuert oder etwa gebildeter Rost leicht beseitigt werden kann.

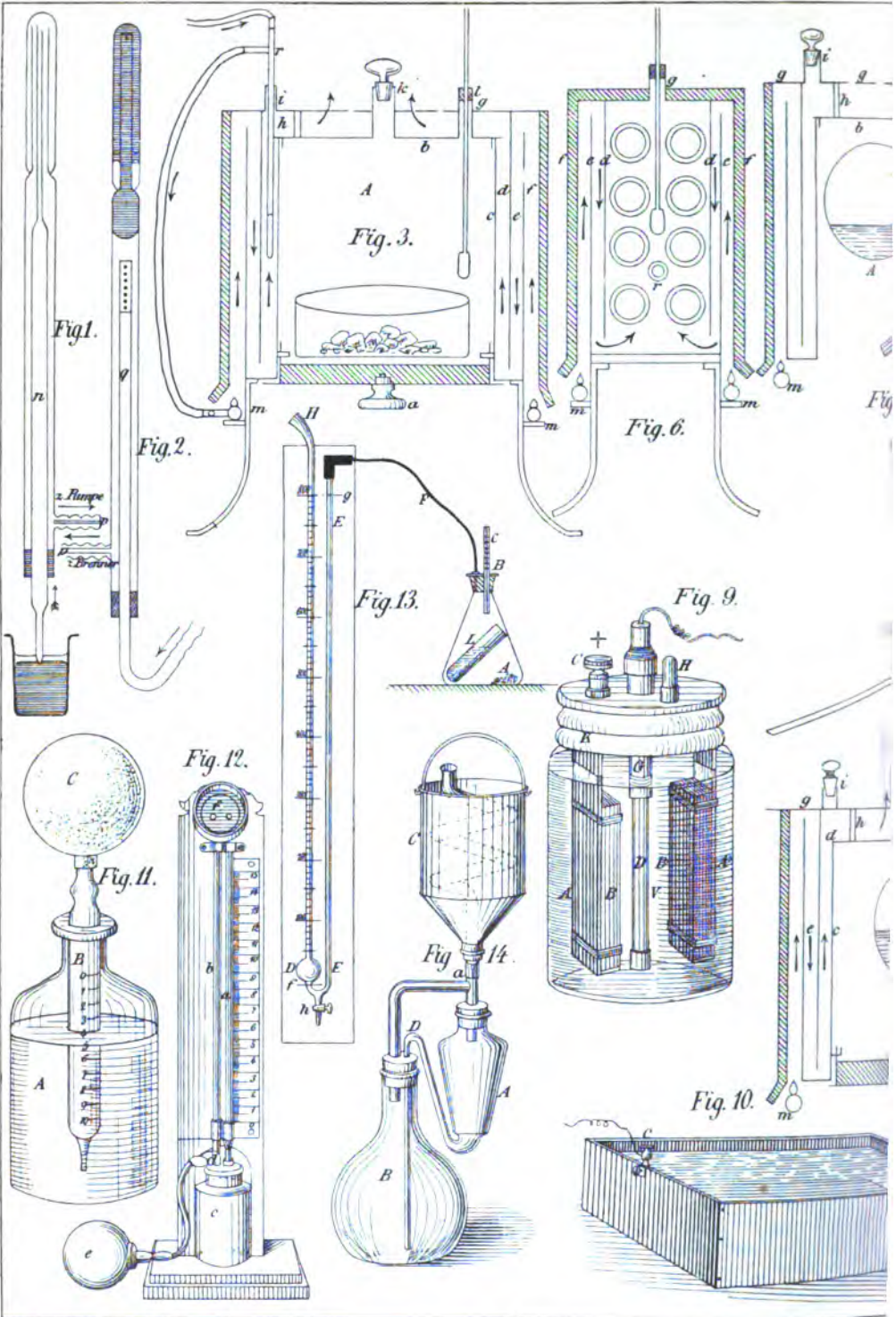
Von Mechaniker EDM. BÜHLER in Tübingen können Luftbäder der beschriebenen Formen bezogen werden. (Ber. Chem. Ges. 16. 1091—92.)

Über einen langflammigen Bunsen'schen Brenner, von W. RAMSAY. (Fig. 7 Taf. III.). Diese Vorrichtung besteht aus einer T-förmigen Messingröhre *AB*, welche auf einen gewöhnlichen BUNSEN'schen Brenner aufgesetzt werden kann. Die horizontale Röhre *A* ist oben ihrer ganzen Länge nach geschlitzt und trägt an den Enden zwei Träger *C* für die Röhren. Sie ist von einer etwas weiteren, aus vier Stücken bestehenden Messingröhre umgeben, welche oben ebenfalls geschlitzt sind. Jede hat einen Ansatz *D*, durch welchen sie sich um die Röhre *A* drehen läßt. Wenn beide Schlitze einander decken, so brennt die Flamme hindurch; durch eine kleine Drehung an *D* läßt sie sich abschließen. Auf diese Weise kann man die Flamme länger oder kürzer machen. Die ganze Röhre *A* ist  $8\frac{1}{2}$ '' lang; sie hat an den beiden Enden, welche verschlossen sind, kurze, ringförmige Ansätze, von denen der eine etwas weiter ist, als der andere. Auf diese Weise lassen sich mehrere solcher Brenner zu einem zusammenstellen und wirken dann wie ein Verbrennungsofen. (Chem. N. 48. 2. 6. Juli.)

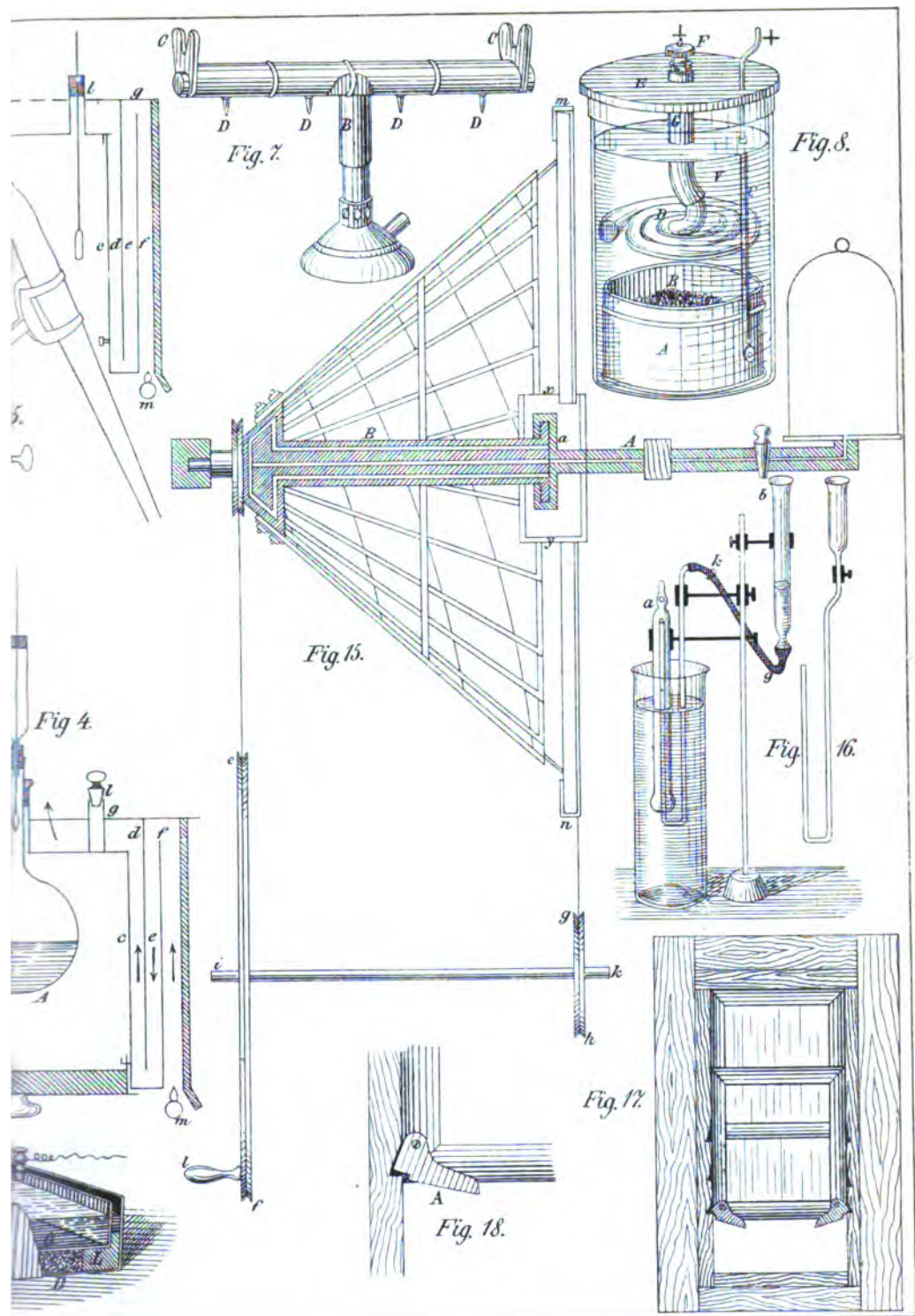
Über ein neues galvanisches Element mit Kupferoxyd, von F. DE LALANDE und G. CHAPERON. Das neue Element besteht aus Zink, Kalilauge und Kupferoxyd, welches letztere depolarisierend wirkt. In Fig. 8 Taf. III. ist *V* ein gewöhnliches Elementenglas, *A* ein cylinderförmiger Kasten aus Eisenblech mit gekörntem Kupferoxyd, *B*, gefüllt und mit einem mit Guttapercha überzogenen Kupferdrahte *C* verbunden. Das Zink besteht aus einem dicken aufgerollten, massiven Cylinder *D*, welcher am Deckel *E* aufgehängt und oben mit der Klemmschraube *F*, die als negativer Pol dient, versehen ist; eine Kautschukröhre *G* hüllt den oberen Teil des Zinkcylinders ein. Das Gefäß wird mit 30—40 prozentiger Kalilauge gefüllt. Durch Mischen des Kupferoxydes mit teigför-







Knobloch & Bernde, Leipzig etc.





migem Magnesiumoxychlorid (5–10 p. c.) läßt sich eine Masse bereiten, aus der man beliebige Stücke formen kann. Fig. 9 stellt ein solches Element dar. Das Gefäß *V* ist mit einem Kupferdeckel, welcher sich auf das Glas aufschrauben läßt, versehen. An diesem sind zwei vertikale Kupferblechstreifen *AA'* befestigt und mit geformten Kupferoxydprismen *BB'* verbunden. Die Schraube *C* bildet den positiven Pol. Das Zink besteht aus einem Cylinder *D*, welcher oben mit einem Kautschukrohre überzogen ist. Das Rohr *H* dient als Ventil. Endlich ist ein Kautschukring *K* um den Rand des Glases gelegt, um dasselbe luftdicht zu verschließen.

Durch Anwendung von eisernen Kästen, welche von der Flüssigkeit nicht angegriffen werden, kann man leicht Elemente mit großer Oberfläche konstruieren (Fig. 10). Das Gefäß *A* bildet den positiven Pol. Es besteht aus Eisenblech und ist ungefähr 40 cm lang, 20 cm breit und 10 cm hoch. Der Boden ist mit Kupferoxyd, *B*, bedeckt. In den Ecken stehen vier Porzellanwürfel, welche zum Tragen des Zinkbleches *DD'* bestimmt sind. Letzteres ist an dem einen Rande senkrecht aufgebogen und dort mit einer Klemmschraube *M* verbunden. Das ganze wird mit Kalilauge gefüllt und, um die Absorption von atmosphärischer Kohlensäure zu verhüten, mit einer dünnen Schicht von schwerem Petroleum bedeckt. Solche Elemente lassen sich sehr gut übereinander stellen, ohne viel Raum einzunehmen.

Diese Elemente erleiden nur in dem Maße, in welchem sie arbeiten, eine Abnutzung. Das amalgamierte Zink und das Kupferoxyd werden durch die Alkalilauge nicht angegriffen. Während der Arbeit wird das Wasser zersetzt, das Zink oxydiert sich und löst sich in der Kalilauge auf, während der Wasserstoff das Kupferoxyd reduziert. Das poröse Kupfer, welches man hierbei erhält, ist sehr gut geeignet für organische Analysen.

Die elektromotorische Kraft dieses Elementes ist ungefähr 1 Volt. Der innere Widerstand ist sehr gering, man kann ihn auf  $\frac{1}{3}$ – $\frac{1}{4}$  Ohm für Polflächen von 1 Quadratdezim. rechnen, welche in einer Entfernung von 5 cm einander gegenüberstehen. Die Leistung dieser Elemente ist beträchtlich; ein Exemplar wie in Fig. 1 und 2 giebt ungefähr zwei Ampères bei kurzer Schließung; das große Modell 15–20 Ampères. Zwei miteinander verbundene Elemente sind etwa gleich einem großen BUNSEN'schen Elemente.

Das neue Element ist sehr konstant und arbeitet fast bis zur vollkommenen Erschöpfung selbst unter den ungünstigsten Bedingungen ohne erhebliche Polarisation. Durch die Umwandlung des Kalis in alkalisches Zinkat wird der innere Widerstand nur wenig geändert. Diese große Konstanz wird hauptsächlich durch die progressive Reduktion der depolarisierenden Elektrode zu gut leitendem, metallischem Kupfer bewirkt.

Die in dem Elemente enthaltene Energie ist bedeutend und beträchtlich höher, als die in einem Akkumulator von gleichem Gewichte aufgespeicherte. Die Kalilauge kann bis zu einer Konzentration von 60 p. c. angewendet und dadurch die Größe des Elementes wesentlich reduziert werden.

Elemente dieser Art arbeiten über 100 Stunden lang mit schwachen Widerständen und können sehr lange Zeit unbenutzt stehen, wenn man nur die Kalilauge vor Verdunstung und vor Absorption der atmosphärischen Kohlensäure schützt. Letztere scheidet nach längerer Zeit das Zink in krystallinischem Zustande ab. (Bull. Par. 40. 173–76.)

**Apparat zur Malsanalyse**, von B. KOHLMANN. Für pharmazeutische Zwecke empfiehlt Vf. die in Fig. 11 Taf. III. abgebildete Bürette. Die Flasche *A*, etwa 3–400 ccm enthaltend, trägt statt des Glasstöpsels eine eingeschliffene, genau schließende Bürette *B*, welche unten in eine feine Spitze ausläuft; an der oberen Öffnung ist sie mit einem Gummiballon *C* verschlossen. Die Handhabung dieser Bürette ist sehr einfach: Die Flasche *A* enthält die Normallösung und dient zugleich als Standgefäß für letztere; hebt man nun die Bürette aus der Flüssigkeit, komprimiert den Gummiballon *C*, taucht die untere Spitze wieder in die Normallösung und läßt alsdann den Druck auf den Ballon allmählich geringer werden, so kann man die Lösung in der Bürette bis zu einem beliebigen Punkte aufsteigen lassen; mit der auf diese Weise gefüllten Bürette läßt sich, während man in der linken Hand das Gefäß mit der zu titrierenden Flüssigkeit sehr leicht mit der rechten Hand manipulieren und die Normallösung in einem dünnen Strahle oder tropfenweise, je nachdem man den Ballon mehr oder weniger komprimiert, so lange zusetzen, bis die verlangte Reaktion eintritt. (Arch. Pharm. [3.] 21. 345–47.)

**Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl mittels des Stead'schen Chromometers.** (Fig. 12 Taf. III.). Die bisherigen Schwierigkeiten, kleine Mengen Kohlenstoff genau zu bestimmen, lassen sich nach STEAD durch ein Verfahren heben, welches auf der Löslichkeit der durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Eisen und Stahl entstandenen gefärbten Substanz in Kali- und Natronlösungen, sowie auf dem Umstande be-

ruht, daß die alkalische Lösung eine etwa  $2\frac{1}{2}$  mal so tiefe Farbe besitzt, wie die saure Lösung (vgl. S. 629).

Zur Ausführung braucht man eine Normalsalpetersäurelösung von 1,20 spez. Gewicht und eine Normalnatronlösung von 1,27 spez. Gewicht, und verfährt wie folgt: 1 g Eisen, resp. Stahl wird in einem Becherglase von 200 ccm Inhalt mit einem Uhrglase bedeckt, mit 12 ccm Normalsalpetersäure übergossen und auf 90–100°C. erwärmt, wodurch in etwa zehn Minuten die Lösung erfolgt. In gleicher Weise wird Normaleisen von bekanntem Kohlenstoffgehalte behandelt und zu jeder Probe sodann 30 ccm heißes Wasser und 13 ccm Natronlösung zugefügt. Nach gutem Umschütteln verdünnt man auf 60 ccm, filtriert durch trockne Filter und vergleicht die Teile des Filtrates miteinander, indem man soviel davon in Messingröhren gießt, daß der Inhalt beim Hineinsehen von oben gleiche Farbe hat. Hat man z. B. in einer Röhre 50 mm der Normallösung (des Stahles von bekanntem Gehalte), und der zu untersuchende Stahl enthält halb soviel Kohlenstoff, so wird man von dessen Lösung 100 mm brauchen, um dieselbe Färbung hervorzubringen; der Kohlenstoffgehalt verhält sich also umgekehrt, wie die beim Vergleiche erforderliche Flüssigkeitsmenge.

Inbezug auf den Einfluß, den die Dauer der Behandlung mit Schwefelsäure hat, haben Versuche ergeben, daß die Färbung nicht wesentlich durch ein längeres Behandeln beeinflusst wird; es ist jedoch zweckmäßig, auch bei schnellerer Lösung ein zehn Minuten langes Behandeln beizubehalten, da ein Entweichen der anfangs gebildeten färbenden Substanz nicht ganz ausgeschlossen ist.

Um den Einfluß der Menge der angewandten Salpetersäure zu prüfen, wurden fünf Stahlproben mit beziehungsweise 12, 15, 18, 21 und 25 ccm Salpetersäure behandelt und es ergab sich, daß 6 ccm überschüssiger Säure die Bestimmung nicht wesentlich beeinflussen, ein größerer Überschuß die Färbung jedoch stark reduziert.

Zur Prüfung des Einflusses einer größeren oder geringeren Quantität Natronlösung wurden vier Proben eines weichen Stahles in gewöhnlicher Weise gelöst und dieselben mit 13, 15, 18 und 21 ccm Natronlösung versetzt, wobei sich zeigte, daß, wie vorher angegeben, 13 ccm die färbende Substanz zu lösen vermögen; bei Anwendung einer geringeren Quantität fällt dieselbe mit dem Eisenoxyd.

Da bei der Säuremethode geringe Mengen Salzsäure das Resultat in dem Maße verändern, daß die Probe unzuverlässig wird, so schien es wichtig, dies für die alkalische Methode zu prüfen. Vier Proben mit einer Stahlsorte ergaben, daß die Gegenwart von Chloriden nicht störend wirkt, Salpetersalzsäure jedoch selbst in kleinen Mengen die Bildung der durch Salpetersäure allein erzeugten färbenden Substanz verhindert.

Erhitzt man hochgekohten Stahl zur Rotglut und schreckt ihn ab, so ergibt bei der kolorimetrischen Probe der abgeschreckte Stahl eine schwächere Färbung, als derselbe Stahl vor dem Härten. Ist der Kohlenstoffgehalt niedrig, so ist jedoch der Unterschied ein verhältnismäßig geringer, wie folgende Versuche dies beweisen. Es wurden mehrere Proben von Eisen und Stahl zur Rotglut erhitzt und abgekühlt; die Untersuchung vor und nach dieser Behandlung ergab folgendes Resultat:

|                             | Prozent |
|-----------------------------|---------|
| Weicher Stahl               | 0,168   |
| „ gehärtet in kaltem Wasser | 0,158   |
| „ gehärtet in warmem Wasser | 0,168   |
| Staffordshire Quadrateisen  | 0,110   |
| „ „ gehärtet                | 0,100   |
| „ Bandeseisen               | 0,069   |
| „ „ gehärtet                | 0,069   |
| Weicher Stahl               | 0,077   |
| „ gehärtet                  | 0,071   |

Obwohl Eisen und weicher Stahl selten gehärtet werden, bevor dieselben zur Untersuchung gelangen, so ist es doch befriedigend, zu wissen, daß auch in diesem Falle die Analyse nicht nutzlos ist.

Bei wiederholten Versuchen mit der neuen Methode hat sich herausgestellt, daß einige Stahlsorten eine viel gelbere Färbung geben, als andere, und daß dies von der Existenz zweier verschiedenen färbenden Substanzen herrührt, die sich trennen und in fast reinem Zustande darstellen lassen; die eine ist hellgelb, dem Kaliumchromat ähnlich, die andere dunkel braunrot; in einigen Stahlsorten wiegt die eine vor, in anderen die andere. Hoffentlich bringen weitere Untersuchungen mehr Licht über die Konstitution weichen und harten Stahles.



Was die Vergleichung der gefärbten Flüssigkeiten anbetrifft, so kann man nach zwei Methoden verfahren. Entweder verfährt man, wie früher bei der Säureprobe, indem man die dunklere Lösung verdünnt, bis beide gleiche Farbenintensität in der Raumeinheit zeigen; das verdünnte Volum wird dann notiert und der Kohlenstoffgehalt in Zehntelprozenten pro Kubikzentimeter abgelesen. Bei der alkalischen Probe ist es besser, das zweite, oben beschriebene Verfahren anzuwenden und direkt die Farbenintensität der unverdünnten Lösungen zu vergleichen, indem man die Länge zweier, gleiche Farbentiefe gebenden Flüssigkeitssäulen mißt. Hierzu läßt sich zweckmäßig das in Fig. 12 abgebildete Instrument benutzen. Dasselbe besteht aus zwei parallelen Röhren *a* und *b* von beliebigem Durchmesser, von denen die eine *a* 23 cm vom oberen Ende verengert und unten wie oben offen ist. Das untere Ende geht durch einen Kautschukkork auf den Boden einer Flasche *c* von etwa 120 ccm Inhalt, welche die Normallösung enthält. Eine zweite Röhre *d* von geringerem Durchmesser verbindet durch den Stopfen hindurch die Flasche mit einem großen Druckballe *e*. Dicht über dem verengerten Teile der ersten Röhre *a* befindet sich ein kleiner glasierter Porzellancyliner, ebenso an dem geschlossenen unteren Ende der zweiten, etwa 23 cm langen Röhre *b* so, daß bei paralleler Stellung die Entfernung von den oberen offenen Enden bis zur Oberfläche der Porzellancyliner gleich groß ist. Die Normalröhre ist von 0,01—0,15 graduirt, und zur Beobachtung ist oberhalb des offenen Endes des Röhren unter 45° ein kleiner Spiegel *f* angebracht.

Um die Vergleichung auszuführen, bringt man die Probelösung in die zweite Röhre *b* bis zu einer bestimmten Marke und hebt darauf durch Drücken an dem Ball die Normalflüssigkeit in der ersten Röhre *a* so weit, daß die Färbung beider Röhren im Spiegel gleich erscheint, und liest die Höhe der Normalflüssigkeit ab, welche direkt den Kohlenstoffgehalt des Untersuchungseisens oder Stahles in Prozenten angiebt. (Engin. 35. 459; B.- u. H.-Ztg. 42. 451.)

**Vorschlag zu einer Methode, um Kohlensäure und Stickstoff in gewissen Verbindungen zu bestimmen,** von K. SONNÉN. (Fig. 13 Taf. III.). Der Vf. bestimmt die genannten Gase in der Weise, daß er nicht, wie beim Azotometer und dem SCHEIBLER'schen Apparate das Volum bei konstantem Drucke, sondern den Druck des entwickelten Gases bei konstantem Volum mißt. Theoretisch ist das eine fast so richtig wie das andere. Wenn man bei einem Drucke arbeitet, der den atmosphärischen nicht übersteigt, bleiben nämlich die Abweichungen der Gase von dem MARIOTTE'schen Gesetze so gering, daß man sie vernachlässigen kann.

Was die praktische Ausführung betrifft, so ist sie einfach. Die Aufmerksamkeit ist hauptsächlich darauf zu richten, daß der Apparat von Anfang gut schließt, und daß die Temperatur konstant bleibt. Der Apparat ist in Fig. 13 Taf. III. abgebildet.

*A* ist ein Entwicklungsgefäß aus dickem Glase, welches etwa 500 ccm faßt. *B* ist ein wohl eingeschliffener Messingstopfen, in dem das Thermometer *c* luftdicht mittels Lackes eingekittet ist, und an welchem die Röhre *F* fest gekittet ist. Die Röhre *F* ist aus Kupfer oder Blei, damit sie recht biegsam sei, und kann mit Vorteil kapillar sein; sie ist mit *E* luftdicht verbunden. Die kommunizierenden Glasröhren *EDH* bilden zusammen ein offenes Manometer, aus welchem die Flüssigkeit durch den Hahn *h* herausgelassen werden kann. *HD* darf nicht zu eng sein. Die Kugel *D* muß mehr als das Volum der Röhre *E* fassen können. *DH* ist mit einer Millimeterskala (von *f* gerechnet), versehen, und *E* mit einer Marke *g*.

Vor dem Gebrauche des Apparates muß man ein- für allemal das Volum des Gefäßes *A* und der Rohrleitung bis an die Marke *g*, mit Abzug für Thermometerkugel etc., feststellen. Als Sperrflüssigkeit in dem Manometer läßt sich sowohl Quecksilber als Wasser anwenden; natürlich muß man aber die Größe der Proben danach richten.

Um z. B. eine Analyse von Kalkspat auszuführen, kann man auf folgende Weise verfahren:

In das Entwicklungsgefäß bringt man etwa 0,5 g der Substanz, genau abgewogen, in das Röhrchen *L* 10 ccm Salzsäure, stellt *L* vorsichtig in das Entwicklungsgefäß *A* und setzt den etwas eingefetteten Stopfen *B* ein. Nun füllt man Quecksilber in *H*, bis die Kugel etwa halb voll ist; die Luft wird jetzt so weit ausgesaugt, wie es mit dem Munde ausfahrbar ist. Das Quecksilber steigt dann beim Zulassen der Luft ein Stück in *E* zurück. Nachdem sich die Temperatur ausgeglichen hat, bringt man durch Eingießen von mehr Quecksilber die Säule in *E* bis an die Marke *g*. Der Stand des Quecksilbers in *DH* wird abgelesen und notiert. Man läßt nun die Säure auf die Probe herausfließen, wobei das Quecksilber in *E* sinkt und in *DH* steigt. Wiederum gießt man Quecksilber ein, bis die Marke *g* erreicht ist. Eine zweite Ablesung an der Skala zeigt die Zunahme des Druckes durch die Entwicklung der Kohlensäure, mit anderen Worten, wie groß die Spannung der Kohlensäure ist. Selbstverständlich wird die Temperatur genau abgelesen.

Weil hier der Druck durch eine Differenzablesung ermittelt wird, so braucht man weder die Spannung des Wasser- oder Säuredampfes, noch die Kapillardepression des Quecksilbers oder den Barometerstand in betracht zu ziehen. Ist  $G$  das absolute Gewicht des Gases,  $V$  das korrigierte Volum des Entwicklungsgefäßes (wobei man auch das Volum der Säure und des Eprouvettenröhrchens zu beachten hat),  $S$  das Gewicht eines Kubikzentimeters des Gases bei 0° und 760 mm,  $P$  die Zunahme des Druckes in Millimetern Quecksilbersäule,  $t$  die Temperatur, so ist:

$$G = \frac{V \cdot P \cdot S}{760 (1 + 0,00366 t)}$$

Für dasselbe Gas und denselben Apparat kann die Zahl  $\frac{V \cdot S}{760}$  durch Anwendung immer derselben Säuremenge konstant gemacht und also ein für allemal ausgerechnet werden.

Zur Bestimmung von Stickstoff wird dieser auf gewöhnliche Weise mit bromierter Lauge frei gemacht. Um aber eine zu große Quantität Flüssigkeit in dem Entwicklungsgefäße zu vermeiden, hat Vf. hier mit Wasserdruck gearbeitet (760 mm Quecksilber = 10 298 mm Wasser), da natürlich die Proben viel kleiner genommen werden konnten. Obschon es sich vermuten ließ, daß Wasserdruck eine größere Genauigkeit als Quecksilberdruck gestatten möchte, und daß der Stickstoff wegen seiner geringeren Absorptionsfähigkeit exakter zu bestimmen wäre, als die Kohlensäure, so ist es nicht gelungen, hier so befriedigende Resultate zu erhalten (aus welchem Grunde, müssen spätere Untersuchungen zeigen), wie bei der Kohlensäure. Wahrscheinlich rühren die Fehler von den ungünstigen Temperaturverhältnissen her, die zu beseitigen wohl nicht vollständig gelungen war. (Ztschr. anal. Chem. 22. 23—27.)

**Apparat zur kontinuierlichen Extraktion mittels Alkohol, Äther etc. von O'CONOR SLOANE** (Fig. 14 Taf. III.). Das Gefäß  $A$ , einem Apparat zur Bodenanalyse entnommen, dient zur Aufnahme der zu extrahierenden Substanz; die untere Öffnung ist durch ein Stückchen Schwamm und eine 2 cm hohe Schicht groben Glaspulvers locker verschlossen.  $C$  ist der blecherne Kondensator mit zinnener Kühlröhre; als Kondensator läßt sich zweckmäßig eine umgekehrte Firniskanne mit abgenommenem Boden verwenden, deren Handhabe von oben nach unten versetzt ist. Die Kühlröhre mündet mittels eines Korkes durch den Hals und ist unterhalb desselben durch einen Kautschukkork  $a$  mit der gläsernen Abtropfröhre verbunden, die wiederum durch eine beinahe rechtwinklig gebogene, nach der Abtropfröhre hin leicht geneigte Glasröhre mit dem Kolben  $B$  in Verbindung steht; letztere dient zur Aufnahme des Extraktionsmittels. Die Funktion des Apparates ist demnach einfach; die Dämpfe der im Kolben  $B$  erwärmten Flüssigkeit werden im Kondensator verdichtet, tröpfeln von  $a$  in den Rezipienten, bis dieser soweit gefüllt ist, daß die Flüssigkeit bei dem Winkel  $D$  in die senkrechte Röhre hinabsteigt, die als längerer Heberschenkel dient, worauf sämtliche Flüssigkeit aus dem Rezipienten mit einem Ruck in den Kolben zurückfließt; dieser Prozeß der Perkolation wird bis zur völligen Erschöpfung der Substanz öfters wiederholt. Faßt die Korkflasche 11, der Rezipient 400 ccm und der Kondensator 51, so erfolgen die Entleerungen des Rezipienten bei Extraktion mit Alkohol in Intervallen von 20 Minuten. Beim Zusammensetzen des Apparates verwende man möglichst weite Verbindungsröhren, was die Operation wesentlich fördert. (Journ. Amer. Chem. Soc.; New Remedies 12. 72; Arch. Pharm. [3.] 21. 380—81.)

**Zentrifugalluftpumpe** von M. PITOFF (Fig. 15 Taf. III.). Eine dickwandige eiserne Röhre  $A$  steht mittels eines Axenkanales in Verbindung mit der Glocke und dem Manometer und endigt in einen Ring  $a$  mit vier diametralen Öffnungen. Der Ring  $a$  steht in Verbindung mit einem zweiten kleineren Ringe, der den Abschluß des eisernen Cylinders  $B$  bildet. Im Cylinder  $B$ , wie auch dessen Ringe sind acht durchgehende Kanäle angebracht, von denen vier die Ausgänge den Öffnungen des Ringes  $a$  gegenständig sind, die übrigen vier aber den Zwischenräumen entsprechen. Das zweite Ende des Cylinders  $B$  trägt einen flachen gußeisernen Konus mit Kanälen, deren Lauf aus der Zeichnung ersichtlich ist. Acht davon, und zwar die äußeren, unter stumpfen Winkeln auslaufenden, stehen mit dem zentralen Axenkanale des Cylinders  $B$  in Verbindung, der seinerseits in der Verlängerung des gleichen Kanales der Röhre  $A$  liegt. Mit diesen Kanälen vereinigen sich die acht Radialkanäle, die mit den acht Kanälen im Cylinder  $B$  kommunizieren. Man hat auf diese Art auf der breiten Basis des Konus acht Öffnungen, in welche eiserne Röhrchen eingesetzt sind mit darüber gezogenen Kautschukschläuchen. Diese letzteren sind endlich spiralförmig auf einem aus eisernen Stäben konstruierten Skelette verteilt



und tragen an ihren Enden kleine Glasröhrchen, die an der Pheripherie des Skelettes parallel der Axe der Vorrichtung befestigt sind. Gegenüber der Basis des Skelettes ist drehbar ein Ring *mm* an der cylindrischen Hülse *xy* angebracht. Der Ring ist aus Blecheisen konstruiert und durch rinnenartige Abtheilungswände, in Kammern geteilt, wobei die konvexen Teile der Rinnen nach einer Seite liegen. Die Pheripherie des Ringes ist mit einer Rinne zur Aufnahme einer endlosen Schnur versehen. Die cylindrische Büchse *xy* ist mit Pfannen versehen, die den Cylinder *B* und die Röhre *A* halten. Der Cylinder *B* bewegt sich zugleich mit dem konischen Skelette mittels des Rades *ef*, das an der Handhabe *l* in Bewegung gesetzt wird; dadurch wird aber gleichzeitig auch, nur mit geringerer Geschwindigkeit, das Rad *gh* (an der Axe *ik*) und *mm* in Rotation versetzt. Die Vorrichtung wird in folgender Weise in Thätigkeit gesetzt. In die cylindrische Hülse *xy* wird Quecksilber gefüllt, und zwar so, daß es die Ringe mit ihren Öffnungen bedeckt; alsdann wird der Cylinder *B* mit dem konischen Skelette, wie auch das Rad *mm* mittels der Kurbel *l* in Bewegung gesetzt. Das Quecksilber ergießt sich dabei mit Unterbrechungen in die Öffnungen der Ringe, bewegt sich dann in getrennten Säulen durch die Kanäle des Cylinders *B* und durch die Kautschukröhren, wobei die Quecksilbersäulchen immerwährend Luft aus den äußeren Röhrchen des abgeflachten Konus mit sich reißen. Der Zentrifugalkraft folgend, drängen sich die Quecksilbersäulchen zu den Ausgangsöffnungen der Kautschukröhren und ergießen sich in die Rinne *mm*, aus welcher sie bei deren Drehung neuerdings in die Hülse *xy* fallen. Damit die Wirkung zentrifugaler Kraft immer größer sei als der äußere Druck, müssen bei der Konstruktion des konischen Skelettes gewisse Dimensionsverhältnisse eingehalten werden. Zwischen den beiden Ringen mit Öffnungen können kleine Quecksilbertropfen eindringen und zu dem Axenkanal von *B* gelangen, was jedoch auf den Gang der Maschine keinen Einfluss übt, da das Quecksilber dabei zu den Kautschukröhren abfließt. Auf diese Art isoliert das Quecksilber im Gehäuse *xy* die Quergänge der Kanäle vor äußerer Luft. Damit nicht Quecksilberdämpfe unter die Glocke gelangen, kann der Kanal von *A* rechtwinklig abgebogen und an seinem Ende mit einem Glasröhrchen versehen werden, das mit Schwefelstücken gefüllt ist. (Zurn. rusk. chim. obsc. 14. II. 10—12. Januar 1882.)

**Apparat für technische Gasanalyse** von L. PSZCZOLKA (Fig. 16 Taf. III.). Derselbe besteht aus zwei Büretten und einem U förmig gebogenen Glasrohre. In der Bürette *a* wird das zu analysierende Gas über Wasser angefangen. Die Bürette *b* ist mit dem U förmigen Glasrohr durch den Kautschukschlauch *g* verbunden; letzterer kann durch die Klemme *k* geschlossen werden. Dieser Teil des Apparates (den man auch in der separat abgebildeten Weise ganz aus Glas herstellen kann, und bei dem natürlich die Einteilung der Bürette *b* ganz überflüssig ist) dient zum Einführen der Absorptionsmittel. Man füllt ihn so, daß das U-Rohr und der Kautschukschlauch keine Luft mehr enthalten, schließt die Klemme und führt jetzt das U-Rohr durch das Wasser in die mit dem Gas gefüllte Bürette, bis seine Spitze fast den Hahn von *a* erreicht. Dabei achtet man sorgfältig darauf, daß man die Wände von *a* nicht berührt und mit dem Absorptionsmittel benetzt. Steht *b* nun genügend hoch und öffnet man *k* vorsichtig, so fließt jetzt das Absorptionsmittel langsam an dem U-Rohre herab und wirkt auf das Gas ein. Vermindert sich dessen Volum nicht mehr, so entfernt man das U-Rohr, bringt das Gas unter Atmosphärendruck und mißt es. Man kann auf diese Weise der Reihe nach verschiedene Absorptionsmittel anwenden, nur muß man sich hüten, dieselben mit der Bürettenwandung in direkte Berührung zu bringen, oder muß, wenn dies doch geschehen ist, durch das U-Rohr reines Wasser an die Wandungen fließen lassen und diese so abspülen. Will man außer Sauerstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd auch noch die Kohlenwasserstoffe bestimmen, so bringt man etwas reine Luft in die Bürette *a*, verbindet sie mit dem von R. FRESSENIUS (Z. anal. Chem. 3. 339) angegebenen Verbrennungsapparate und treibt nach dem Öffnen des Hahnes das Gas allmählich durch Tieferstellen von *a* und durch Lufteinleiten in diesen Apparat hinüber. (Zachr. anal. Chem. 22. 410—11.)

**Arretiervorrichtung für Schiebefenster an Abzügen** von THOMAS FLETCHER (Fig. 17 u. 18 Taf. III.). Bei dieser Vorrichtung sind Gegengewicht und Federn vermieden. Sie besteht, wie aus der Figur hervorgeht, einfach aus lose in einer Schraube hängenden Knöpfchen von Buxbaumholz, die beim Aufwärtsschieben des Fensters, vermöge ihrer Gestalt durch das eigene Gewicht in die Einschnitte des Rahmens eingreifen. Nur zur größeren Vorsicht für den Fall, daß die eine Seite etwa wegen Staub den Dienst versagen sollte, ist die Vorrichtung auf beiden Seiten angebracht. (Chem. News. Arch. Pharm. [3.] 21. 696.)

**Apparat zur Untersuchung der Butter**, von W. OSTEN (Fig. 1 Taf. IV.). Um die Menge des in der Butter enthaltenen Fettes und der mechanischen Beimengungen zu bestimmen, verwendet der Vf. einen geteilten Glaszylinder, in dessen Skala 100 Tle. dem von 50 g geschmolzener Butter eingenommenen Raum entsprechen. Man bringt 50 g Butter in den Trichter *C* des Cylinders *D*, setzt diesen in das teilweise mit Wasser gefüllte Gefäß *A* und erwärmt, bis die Butter geschmolzen ist. Die Menge des sich am Boden abgeschiedenen Nichtfettes kann man dann direkt ablesen. (D. P.; Pol. J. 248. 172.)

**Über eine Vereinfachung der V. Meyer'schen Dampfdichtebestimmung**, von H. SCHWARZ (Fig. 2 u. 3 Taf. IV.). Zum Erhitzen des Dampfbildungsgefäßes dient ein gewöhnlicher Verbrennungssofen, der eine leichte Regulierung der Brenner erlaubt. Auf die Träger der Thonrinnen kommt, nachdem diese entfernt, ein Blechtrog *a* von starkem, 1 mm dicken Eisenblech zu stehen, der mit einem leicht abnehmbaren Deckel *b* versehen ist. Die Seitenplatten von Thon sind durch zwei Blechplatten *e* ersetzt, wie es die Zeichnung ergibt, die nur zum Zusammenhalten der Wärme dienen. Der Blechtrog ist unten mit einer Einlage von Asbestpappe *d* versehen, um eine allzu starke Erwärmung des Verdampfungsrohres von unten abzuhalten. Der Trog hat an der einen Stirnseite einen kreisrunden Ausschnitt *e*, außerdem einen oder zwei Sättel *f* zur Auflegung des Verdampfungsrohres *g*. Dies ist einfach ein an dem einen Ende rund zugeschmolzenes, weites Verbrennungsrohr, wie man sich desselben zur DUMAS'schen Stickstoffbestimmung bedient. Sein Inhalt soll etwa 170—180 ccm betragen. Zur Auffangung der verdrängten Luft dient der vom Vf. konstruierte, jetzt vielfältig angewendete Stickstoffbestimmungsapparat (80. 445). Das Verbrennungsrohr ist durch einen durchbohrten Kautschukstopfen mit Glasrohr verschlossen, welches letztere durch ein enges Kautschukrohr mit dem Stickstoffapparat in Verbindung gebracht wird. Die Substanz wird in einem Platin- oder Porzellanschiffchen abgewogen, eventuell auch in dieses ein mit der flüssigen Substanz gefülltes Kügelchen mit fein ausgezogener, aber offener Spitze eingelegt.

Die Bestimmung verläuft nunmehr in folgender Art:

1. Das Verdampfungsrohr, gut gereinigt und trocken, wird ins Luftbad eingeschoben, so daß eine Länge von etwa 10 cm frei hervorragt und kalt bleibt. Durch einen aufgeschobenen Korkring *h* wird dieser Abstand markiert, und bei den späteren Operationen das Hineinrutschen des Rohres verhindert. Er lehnt sich an das bekannte Doppelblech, das man ja auch bei den Verbrennungen benutzt. Das Rohr wird eventuell von einem Gasometer aus mit getrocknetem Stickgas gefüllt. Man erhitzt mit allen oder mit der Hälfte oder einem Drittel der Brenner (natürlich alternierend) die ganze Länge des Luftbadtroges, bis eine konstante Temperatur erlangt ist (s. u.).

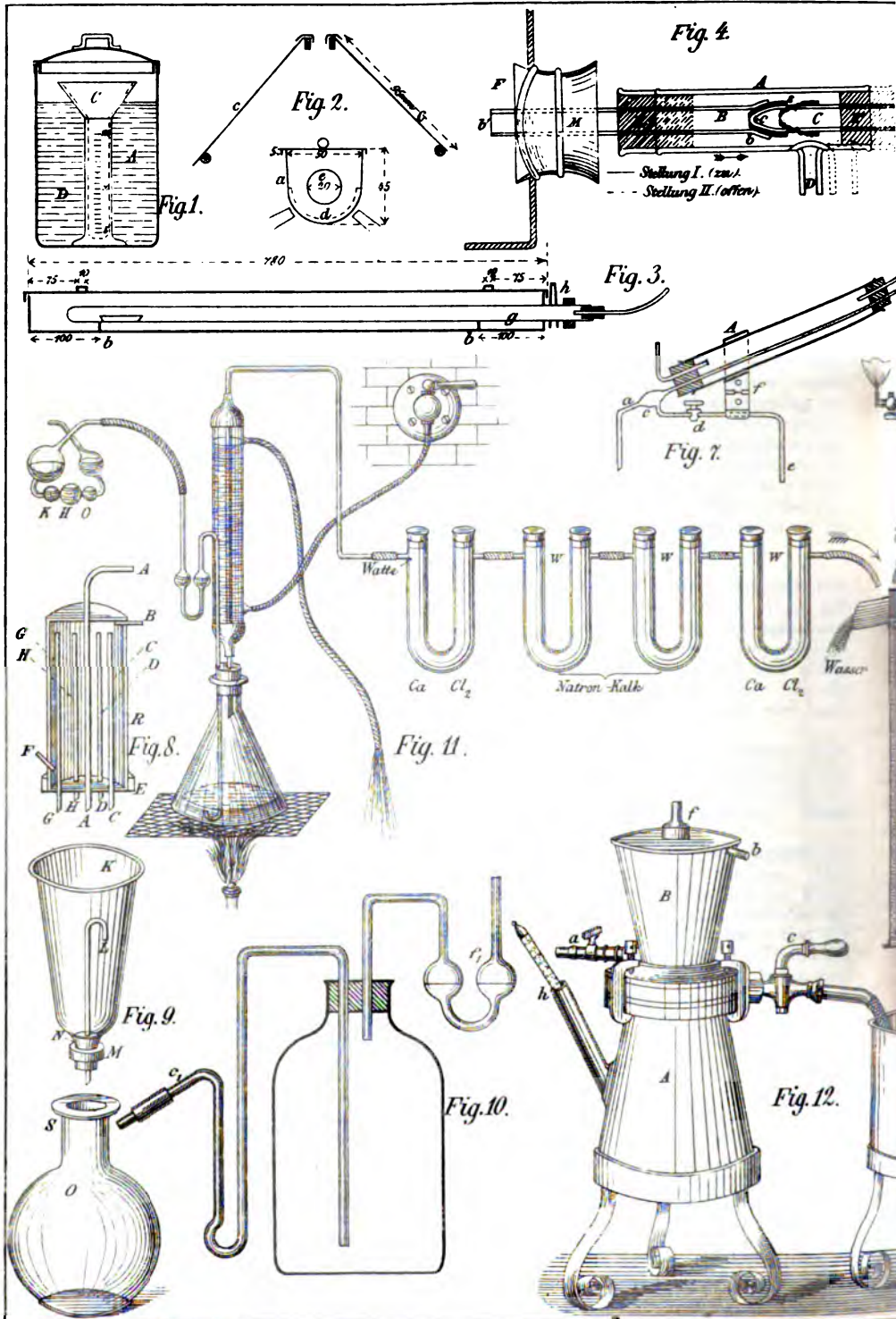
2. Der Gasauffangsapparat wird mit reinen lufthaltigen Wasser vom offenen Rohr aus gefüllt. Das Gaszuleitungsrohr ist unterdessen mittels Schraubenquetschhahn abgeschlossen, der obere Glashahn offen. Nun schließt man diesen, öffnet dafür den Abfahhahn am offenen Schenkel und läßt das Wasser möglichst weit ablaufen. Dieser Hahn bleibt während des Versuches offen.

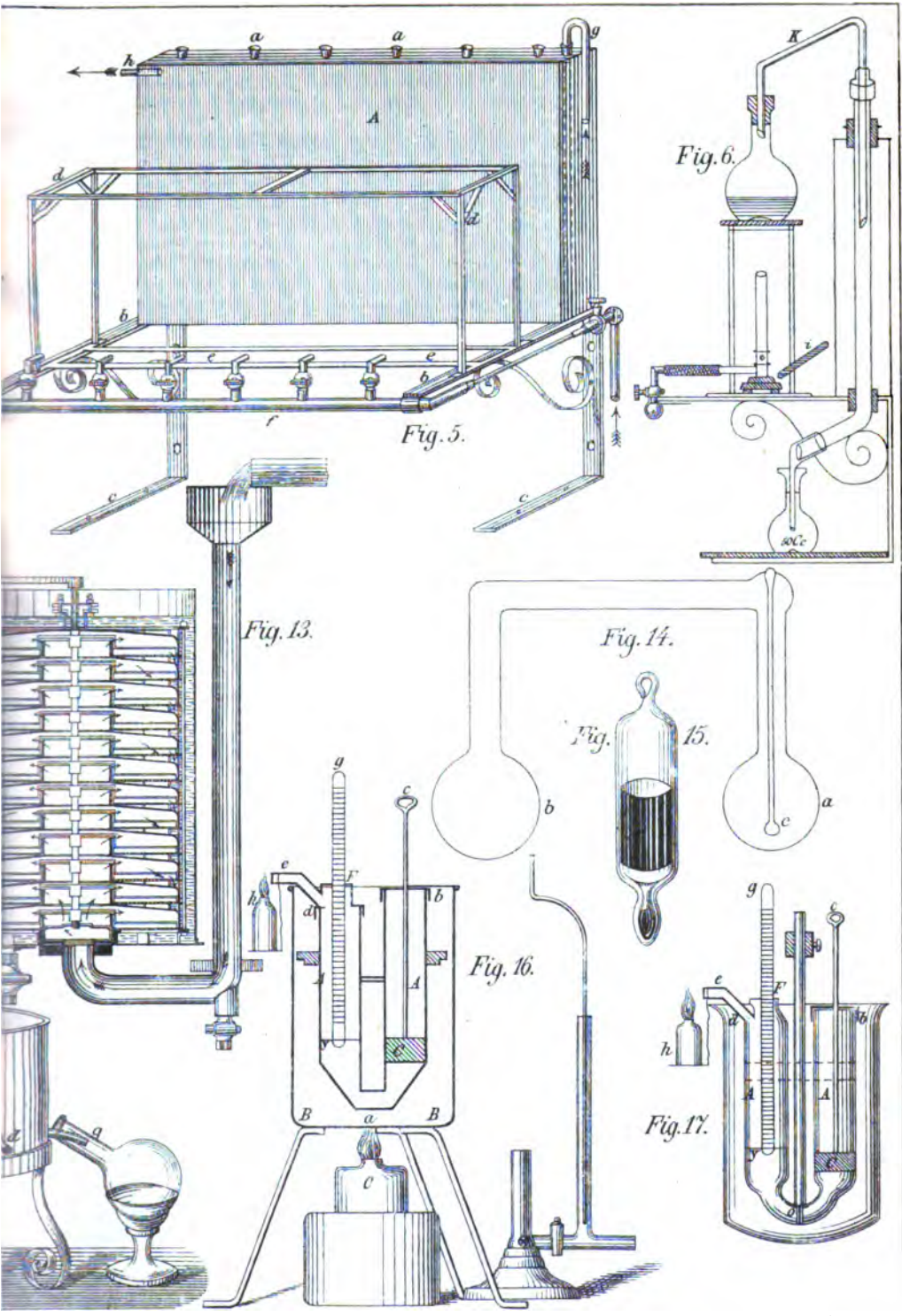
3. Man wiegt die Substanz im Schiffchen (je nach der zu erwartenden Dampfdichte 0,05—0,200 g) ab; schmelzbare Substanzen werden am besten fest geschmolzen. Man schiebt es in den kalten Teil des Verdampfungsrohres ein, setzt den durchbohrten Kautschukstopfen fest ein und verbindet das durchgehende Rohr mit dem Kautschukrohr des Verdampfungsapparates, an dem man vorher den Quetschhahn geöffnet hat. Hat das Verdampfungsrohr schon eine konstante Temperatur angenommen, so bleibt der Stand des Wassers im Zuleitungsrohre unverändert. Sollten sich noch einige Glasblasen durch Ausdehnung der Luft entwickeln, so kann man entweder, wenn die Gasentwicklung beendet ist, den Stand ablesen und dies Volum später abziehen, oder man füllt von neuem, was bei dem Apparate bekanntlich sehr bequem geschieht.

4. Nach diesen Vorbereitungen hebt man den Verbrennungssofen am vorderen Ende um circa 20—30 cm, setzt ihn auf einen untergeschobenen Holzklötz und bewirkt dann das Herabgleiten des Schiffchens durch eine stoßende Bewegung des Rohres, bis man das Schiffchen am unteren Ende auftreffen hört. Das starke Rohr widersteht diesem Herabgleiten, während man bekanntlich bei MEYER's Apparat die Zertrümmerung des Apparates durch das fallende Fläschchen mittels Sandeinlage vermeiden muß.

Man läßt den Gasofen in der geeigneten Stellung, da der meist schwerere Dampf dann die Luft vor sich herschieben muß, während er bei horizontalem Rohre unter der Luftschicht herfließen könnte. Nach wenig Sekunden beginnt die Verdampfung und das Aufsteigen der Gasblasen in raschem, aber regelmäßigem Tempo. In  $\frac{1}{2}$ —1 Minute ist dies vorüber, der Gasaustritt stockt plötzlich ganz. Man schließt den Quetschhahn, den Brennerhahn und den Wasserabfahhahn, bringt die Luft auf den herrschenden Druck durch Eingießen von Wasser ins offene Rohr und liest ab. Man bestimmt *t* an einem,











am Gasauffangapparate befestigten Thermometer, ebenso *B*, resp. *B*—*n*, und führt dann die Rechnung ganz nach der Formel durch, wie sie V. MEYER (Ber. Chem. Ges. 11. 2256) angiebt. Statt der Konstante 587 780, welche *D* im Verhältnisse zu Luft = 1 ergibt, kann man auch die Konstante 8 487 500 (log. 6,92870) anwenden, wobei man *D* im Verhältnisse zu Wasserstoff = 1 erhält. (Ber. Chem. Ges. 16. 1051—56.)

**Hahn für Standflaschen mit destilliertem Wasser, Aspiratoren etc.**, von JOSEF SOBIECZKY (Fig. 4 Taf. IV.). Dieser Hahn besteht aus drei Glasröhren *A*, *B* und *C*, von denen *C* aber auch ganz gut durch einen Glasstab ersetzt sein kann. Zur geeigneten Befestigung und Verbindung dieser drei Röhren miteinander dienen die beiden Korkstöpsel *K* und *K'*. Die Röhre *A* (8 cm lang, 1,8 cm Durchmesser, von mittlerer Wandstärke) besitzt ein seitliches Ansatzrohr *D* (1,5 cm lang, 0,9 cm Durchmesser) zum Abflus des Wassers. Die Röhre *B* (9 cm lang, 0,9 cm Durchmesser) ist beiderseits offen und an ihrem einen Ende *b* konisch erweitert. Die Röhre (resp. der Glasstab) *C* ist bei *c* kegelförmig zugeschmolzen. Über den so gebildeten Kegel ist ein etwa 1 cm langes Stückchen guten Kautschukschlauches gestülpt. Die Röhren *B* und *C* bilden also ein Kegelventil, welches den eigentlichen Abschluß bewirkt. *B* ist so in den Kork *K* eingepaßt, daß sich letzterer ohne große Anstrengung auf der Röhre *B* hin und her schieben läßt, was erheblich erleichtert wird, wenn man die Korkbohrung etwas mit Vaseline einreibt. Die Röhre *C* dagegen sitzt fest, also unverschiebbar, im Kork *K'* und durch diesen in der Glasröhre *A*. Die Glasröhre *B* wird mit dem Ende *b'* in den Stopfen *M* des Aspirators oder der Standflasche (am besten ist hier ein Gummistopfen zu verwenden) fest eingesteckt, so daß sie fast unbeweglich festsitzt. Braucht man nun Wasser aus der Flasche *F*, oder will man aspirieren, so zieht man an der Röhre *A* in der Richtung des Pfeiles, so daß die ganze Vorrichtung in die mit punktierten Linien angedeutete Stellung kommt. *C*, welches mit *A* fest verbunden ist, wird von diesem mitgenommen, indem der Kork *K* auf der Röhre *B* in der Richtung des Pfeiles gleitet. Dadurch wird das Kegelventil geöffnet, und bei *D* fließt Wasser aus, und zwar, je nachdem man die Röhre *A* mehr oder weniger weit herauszieht, resp. das Kegelventil mehr oder weniger weit öffnet, in größerer oder geringerer Menge. Der Korkstopfen *K* kann, weil er auf *B* gleiten muß, nicht durch einen Kautschukstopfen ersetzt werden. In *A* paßt man ihn nicht zu fest ein und bewirkt das Festhalten durch Einsiegeln. Zu leicht darf übrigens der Stopfen *K* nicht auf *B* gleiten, jedenfalls muß die zur Überwindung der Reibung nötige Kraft größer sein als der Druck des Wassers auf die Ventilfläche, sonst würde schon dieser allein das Ventil öffnen. (Zeitsch. f. anal. Chem. 22. 229—31.)

**Destillationsapparat für Alkoholbestimmungen**, von B. LANDMANN (Fig. 5 u. 6 Taf. IV.). Zum Zweck der Alkoholbestimmungen in Weinen lag dem Vf. daran, einen Apparat zu erhalten, der an die Wand befestigt werden kann und bei thunlichster Raumersparnis ermöglicht, mehrere Destillationen neben einander ausführen zu können. Diesen Anforderungen entsprechend hat er den in Fig. 5 u. 6 veranschaulichten Apparat vorgeschlagen, welcher für die agrikulturchemische Versuchsstation in Karlsruhe zur Ausführung gekommen ist.

Der Apparat besteht aus einem gemeinschaftlichen Kühlgefäß *A* von Blech, 54 cm lang, 30 cm hoch und 5 cm tief, mit den Öffnungen *a* für das Durchführen der Kühlröhre, *g* und *h* für das Ein- und Ableiten des Kühlwassers. Das Kühlgefäß steht auf den 23—24 cm langen, eisernen Trägern *b*, an welchen am vorderen Ende das Gasleitungsrohr *f* mit sechs 5 cm langen Hähnen und einer Leuchtflamme angeschraubt ist. Die Träger sind fest verbunden durch die beiden parallelen Stangen *e* und durch das eiserne Gestell *d*, welches 4 cm vom Kühlgefäß angebracht ist, eine Höhe von 20 cm und eine Breite von 7 cm hat. Zum Tragen der Auffanggefäße dient ein Brett, welches auf die Träger *c* 20 cm von *b* entfernt befestigt wird. Die weitere Anordnung des Apparates ist durch einen Querschnitt Fig. 5 versinnlicht und bedarf einer besonderen Erklärung nicht. Auf ein Brettchen *i* 54 cm lang und 6 cm breit noch aufmerksam zu machen; es liegt zwischen Kühlgefäß und Brenner und dient dazu, die strahlende Wärme der Flammen von den Ausflußmündungen abzuhalten.

Die Rohre *K*, welche dem Apparat genau angepaßt sein müssen, hat Vf. dadurch ganz gleichmäßig und genau nach der Mitte des Gestelles *d* gerichtet herstellen können, daß er ein Rohr in natürlicher Größe zeichnete und die Biegung der an den betreffenden Stellen in der breit leuchtenden Flamme weich gemachten Röhre über der Zeichnung vornahm. Ferner ist ihm sehr zunutze gekommen, daß er, nachdem die Kühlrohre mit Korkstöpseln befestigt waren, in den Kästen zum Dichtmachen derselben durch die Öffnung *g* (Fig. 5) heißes Paraffin einfließen ließ und umschüttelte. (Zeitsch. f. anal. Chem. 22. 394—95.)

**Neuerungen an Kühlapparaten**, von FERDINAND SIMAND (Fig. 7 Taf. IV.). Der Vf. hat an dem gewöhnlichen LIEBIG'schen Kühlapparat eine Neuerung angebracht, welche gestattet, mit demselben sowohl zu extrahieren, als auch das Extraktionsmittel abzutreiben. An der dem Extraktionsapparate zugewendeten Seite des Rohres *ab* ist eine kleine Kugel angeblasen; am untersten Teile derselben mündet das Rohr *ce*, welches bei *d* mit einem Glashahn versehen ist, nach rechts hin etwas nach unten neigt und senkrecht abgebogen ist. Um dasselbe vor dem Abbrechen zu schützen, ist an geeigneter Stelle die Doppelklammer *A* angebracht, welche bei *f* ein Gelenk besitzt, und deren Enden einerseits das Rohr des Kühlers, andererseits das Rohr *ce* umschließen und mittels Schrauben festgestellt werden können. Will man am Rückfluschkühler extrahieren, so wird der Glashahn *d* geschlossen und wie gewöhnlich verfahren. Es sammelt sich nur in dem Rohrstücke vom Glashahn bis zur Kugel und in derselben etwas Flüssigkeit an. Will man den Äther o. dgl. abtreiben, so taucht man das Ende *e* des Glasrohres in ein mit der abzudestillierenden Flüssigkeit teilweise gefülltes Gefäß, doch so, daß die vertikale Höhe der Flüssigkeitssäule, welche in dem Rohrstücke *cd* steht, größer ist als die Länge des eingetauchten Rohrendes, und öffnet den Hahn *d*. Die Flüssigkeitssäule in *cd* verdrängt die Luft in *de*, welche durch die Absperrflüssigkeit austritt, und der abdestillierende Äther o. dergl. fließt ununterbrochen in das untergestellte Gefäß. Wendet man einen längeren Extraktionsapparat an, so ist es angezeigt, denselben mit einem Tuche zu umwickeln, damit sich in demselben nicht zuviel kondensiert; beim SOXHLET'schen Apparat ist dies absolut notwendig, da man sonst einen bedeutenden Verlust an Extraktionsflüssigkeit hat. Ein Entzünden derselben in dem Sammelgefäße ist nicht zu befürchten, da die Entfernung desselben von der Flamme des Gasbrenners beinahe ebenso groß ist, wie wenn man den Kühler einfach umlegt.

Das Prinzip des Apparates ist dasselbe, wie der auf Seite 161 von SHENSTONE bereits konstruierte. (Pol. Journ. 248. 463. Wien, Versuchstation für Lederindustrie.)

**Apparat für kontinuierliche Extraktion**, von CHARLES O. CURRIER (Fig. 8 u. 9 Taf. IV.). Als Vorteil für beinahe alle die zahlreichen Formen von Extraktionsapparaten wird die Leichtigkeit und Billigkeit der Herstellung hervorgehoben, indem man sich derartige Apparate allein oder mit Hilfe eines einfachen Handwerkers meist mit Benutzung einzelner früher zu anderen Zwecken dienenden Teile ausrangierter Apparate herstellen kann; dies gilt auch von dem in Fig. 7 u. 8 abgebildeten Apparat, der aus Rezipient, Perkolator und Kondensator besteht. Auf den Rezipienten *O*, der beim Gebrauch bis an den Hals in Wasser von gewünschter Temperatur gestellt werden kann, ist durch einen Kork der Perkolator *K* aufgesetzt, der in seiner unteren Öffnung einen öfters durchlöchernten Kork trägt, durch den auch eine um das Verstopftwerden durch die zu extrahierende Substanz zu verhüten, oben umgebogene Glasröhre *L* bis etwa 2 cm vom oberen Rande entfernt geht. Auf den Perkolator wird der Kondensator *R* mittels eines Korkes oder Gummiringes luftdicht aufgesetzt. Der Kondensator besteht aus verzinnem Kupferblech und ist mit Umsatzröhren *F* und *B* zum Zu- und Abflus des Kühlwassers versehen. Durch den Boden des Kühlers sind eine zentrale und sechs im Kreise stehende zinnerne Röhren eingefügt, unterhalb des Bodens schief abgeschnitten, oben, 2 cm vom oberen Boden entfernt, zugelötet, während die zentrale über dem oberen Boden mit einer zur etwaigen Aufnahme eines Sicherheitsrohres dienenden Krümmung *A* endet. Bei der Verwendung des Apparates wird der Kork *N* mit einer dünnen Wattenschicht belegt, nach Beschickung des Apparates mit Extraktionsflüssigkeit und Substanz und Kühlwasser *R* auf *K* mit Leinsamenmehl aufgekittet. Nach Beendigung der Extraktion geschieht die Destillation der Flüssigkeit mit Hilfe eines LIEBIG'schen Kühlers.

Die Notwendigkeit eines solchen, sowie das Verkitten einer ziemlich großen Linie, des ganzen Umfanges des Kühlers, lassen den Apparat hinter manchem bekannten bessern zurückstehen. (New Rem. 12. 130; Arch. Pharm. [3] 21. 698.)

**Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes in Eisen und Stahl** von HANNS Freiherr von JÜPTNER (Fig. 11 Taf. IV.). Von den bis jetzt gebräuchlichen Methoden für Hüttenlaboratorien ist die ULLGREEN'sche die zweckentsprechendste. Doch bei dieser erfordert das Auflösen der Späne in Kupferchloridchlorammonium schon zehn bis zwölf Stunden, das Filtrieren und Auswaschen dauert auch ziemlich lange, und endlich werden die Fehlerquellen um so größer, je mehr Manipulationen vorgenommen werden müssen. Um diesen Übelständen abzuhelfen, erspart Vf. die Auflösung der Späne und daher auch die nachfolgende Filtration gänzlich; Vf. bringt die gewogenen Späne direkt in einen Kolben, fügt Chromsäure und Schwefelsäure zu und oxydiert dieselben ganz auf die nämliche Weise wie ULLGREEN.

Der Apparat, dessen Vf. sich bedient, ist im großen ganzen der ULLGREEN-CLASSEN'sche.



Statt des gewöhnlichen Kochkolbens oder des von LEDEBUR neuestens empfohlenen tubulierten Kolbens mit Kugel bedient Vf. sich eines Becherkolbens von ca. 500 ccm Inhalt mit großem Vorteile. In den Kork derselben ist einerseits ein Kühler, andererseits aber ein Sicherheitsrohr zum Einfüllen der Schwefelsäure, sowie zum Durchsaugen von Luft durch den Apparat befestigt. Da das plötzliche, fast sprungweise Aufsteigen des Kolbeninhaltes in letzterer Röhre höchst unangenehm ist, und, wie Vf. sich überzeuget, hauptsächlich dann auftritt, wenn die zum Erwärmen dienende Flamme unmittelbar unter der Mündung derselben steht (weshalb man gut thut, den Kolben mehr am Rande zu erwärmen), hat Vf. das untere Ende der Röhre umgebogen, wodurch es fast gänzlich vermieden wird. Nach Einbringen der Schwefelsäure wird das obere Ende der Sicherheitsröhre mit einem LIEBIG'schen Kaliapparate verbunden. Hinter dem Kühler sind eine Chlorcalcium-, zwei Natronkalk- und noch eine Chlorcalciumröhre befestigt, durch welche die Gase mittels eines Aspirators gesaugt werden.

Bei der Ausführung der Methode ist auf einige Umstände Rücksicht zu nehmen:

1. Es ist gut, keine zu große Partie Späne zur Bestimmung zu verwenden (zwischen 1,0—3,5 g), weil hierdurch die anzuwendende Chromsäure- und Schwefelsäuremenge zu vergrößert und die Dauer des Versuches zu sehr verlängert werden würde.
2. Zur vollständigen Oxydation der Späne ist die vier- bis fünffache Menge Chromsäure nötig; ein Zuwenig läßt einen Rest der Späne unoxydiert, während ein Zuviel den Verlauf der Operation stört, indem sie, an der Oberfläche schwimmend, einen förmlichen Propf bildet, durch welchen die Gasblasen nur sehr schwierig entweichen, ja welcher sogar das Sieden der Flüssigkeit verhindern kann.
3. Die zu verwendende Schwefelsäure soll ein spezifisches Gewicht von nicht unter 1,4 und nicht viel über 1,6 haben, da in beiden Fällen nicht aller Kohlenstoff oxydiert wird. Bei der angegebenen Konzentration gelingt es jedoch leicht, eine vollständige Oxydation herbeizuführen. Für 2,5—3,5 g Späne braucht man ca. 300 ccm Schwefelsäure.
4. Die Gase dürfen nicht zu rasch abgesaugt werden, da sonst die Absorption der gebildeten Kohlensäure nicht vollständig erfolgt; es sollen daher höchstens zwei Tropfen in der Sekunde aus dem Aspirator fließen.
5. Da durch den Luftstrom leicht Chlorcalcium oder Natronkalkstaub aus einer Röhre in die andere geführt, dem Natronkalke aber leicht Feuchtigkeit entzogen wird, thut man gut, sämtliche U-Röhren auf der Aspiratorseite mit Wattepfropfen zu versehen, bei den beiden Natronkalkröhren aber noch zwischen Natronkalk und Watte eine ca. zwei Finger hohe Schicht Chlorcalcium einzuschalten.
6. Im Anfange erwärmt man langsam, gegen Ende aber wird die Flüssigkeit durch ca. eine Viertelstunde im Walsude erhalten. Nach ungefähr einstündigem Erwärmen wird noch ca. eine halbe Stunde lang Luft durch den Apparat gesaugt, und die Bestimmung ist beendet.

Durch diese Methode gelingt es also, den Gesamtkohlenstoff nahezu in ebensoviel Stunden, als man früher Tage brauchte, zu bestimmen. (Österr. Zachr. 31. 493—94.)

**Laboratoriums-Extraktionsapparat** von WEGELIN und HÜBNER (Fig. 12 Taf. IV.). Soll der abgebildete Apparat in Betrieb genommen werden, so hat man das Gefäß *B* durch Lösen der drei Klemmschrauben abzunehmen. In dem Gefäß *A* befinden sich zwei Einsätze, von denen der kleinere zur Aufnahme der zu extrahierenden Substanz und der größere zur Aufnahme des Lösungsmittels dienen. In letzterem sammelt sich auch am Schluss der Operation die extrahierte Masse an und kann leicht aus dem Apparat entfernt werden. Das kleine Einsatzgefäß erhält an seinem unteren Boden ein Filtertuch, welches event. noch mit einem Blatt Filtrierpapier bedeckt werden kann. In dieses Gefäß wird die zu extrahierende Masse gethan, und zwar kann dasselbe bis zu einer Höhe von 1 cm vom oberen Rande gefüllt werden. An Lösungsmittel (Schwefelkohlenstoff, Äther, Alkohol, Benzin etc.) genügen für gewöhnlich 200—250 g, welche in das größere Einsatzgefäß gegossen werden. Hierauf wird das Gefäß *B* wieder aufgesetzt und die drei Klemmschrauben angezogen. An die Röhren *a* und *b* werden nun Gummischläuche gesteckt und kaltes Wasser in das Gefäß *B* gelassen. Dasselbe tritt durch *a* ein und läuft durch *b* ab. Während der Extraktionsperiode ist der Hahn *c* geschlossen zu halten (Hahngriff rechtwinklig zum Rohr zu stellen). Durch eine Spiritus- oder Gaslampe wird nun der Apparat *A* erwärmt, wobei die gewünschte Temperatur am Thermometer abzulesen und durch Regulierung der Flamme genau einzuhalten ist. Der Gang der Extraktion ist folgender: Das Lösungsmittel, welches sich in dem vorerwähnten größeren Einsatzgefäß befindet, verdampft, kommt in dem Gefäß *B* mit den kalten Wandungen desselben in Berührung, kondensiert und tropft als Flüssigkeit auf die zu extrahierende Masse in dem kleineren Einsatzgefäß, löst darin alle löslichen Substanzen auf und tropft auf den Boden des größeren Einsatzgefäßes, um hier unter Zurücklassung der aufgelösten Substanz aufs neue zu verdampfen und so fort. Die Extraktionsperiode dauert gewöhnlich 1—1½, Stunde, je nach Beschaffenheit des zu extrahierenden Materiales, worauf

zur Wiedergewinnung des Lösungsmittels geschritten wird. Zu diesem Zweck wird der Hahn *c* geöffnet (Hahngriff in der Richtung des Rohres gestellt), das kalte Wasser im Gefäß *B* wird abgelassen und dafür kochendes Wasser in dasselbe gegossen. Die Gummischläuche werden von *a* und *b* genommen und an *d* und *e* gesteckt, und zwar so, daß bei *d* das kalte Wasser ein- und bei *e* austritt. Bei *g* wird ein passendes Glasgefäß, welches nicht mit geliefert wird, zur Aufnahme des Destillates vorgelegt. Die vorstehende Manipulation kann vorgenommen werden, ohne die Temperatur im Gefäß *A* zu erniedrigen. Das Abdestillieren geht dann in richtiger Weise vor sich, und wird in der Vorlage bei *g* ziemlich das sämtliche Lösungsmittel wieder gewonnen. Das Abdestillieren des Lösungsmittels dauert gewöhnlich 2–2½ Stunden. Vor Öffnung des Apparates läßt man denselben etwas abkühlen, hebt dann das Gefäß *B* durch Lösen der drei Klemmschrauben ab und hat nun in dem kleineren Einsatzgefäß die Rückstände und in dem größeren die extrahierte Masse, welche sich bequem aus dem Apparat entfernen lassen. (Pharm. C. H. 24. 338–39.)

**Patentschnellfilter von Piefke**, von G. ARNOLD u. SCHIRMER in Berlin. (Fig. 13 Taf. IV.). Dieses neue Patentschnellfilter besteht aus einem cylindrischen Gefäße, in welchem eine Anzahl kreisförmiger Siebe horizontal übereinander angeordnet ist. Die Siebe bilden die Bodenflächen von Kammern und dienen als Träger des Filtriermaterials. Die Leistung des auf einer und derselben Grundfläche aufgebauten Filters wächst nur mit der Anzahl der Siebe, resp. Kammern. Apparate von 5 cbm stündlicher Leistung z. B. enthalten zwölf Siebe in Abständen von je 60 mm. Es ist ersichtlich, daß auf diese Weise eine ganz beträchtliche Filterfläche in geringem Raume untergebracht werden kann.

Für Filter, deren Filterflächen in so geringen Abständen voneinander arrangiert sind, muß selbstverständlich ein Filtriermaterial verwendet werden, welches nur in dünner Schicht aufgetragen zu werden braucht. Das Material muß außerdem die Anwendung großer Durchgangsgeschwindigkeiten gestatten, wenn ein kleiner Apparat im stande sein soll, große Wassermengen zu liefern.

Durch Übereinanderbauen von Filterflächen, deren Leistung nicht höher ist, als die einer gleichen Sandfilterfläche, würde man nie dazu gelangen, ein kompensiöses Filter herzustellen. Das für diesen Zweck erforderliche Filtriermaterial ist aber in der durch geeignete Behandlung präparierten reinen Cellulose gefunden worden. Dieses (ebenfalls patentierte) Filtriermaterial reinigt in 24 Stunden pro 1 qm Filterfläche 50–60 cbm Wasser, und ist es hierdurch möglich geworden, Apparate von 5 cbm stündlicher Leistung auf die winzigen Dimensionen von 57 cm Durchmesser und 87 cm Höhe des Außengefäßes zu beschränken.

Die Wirkung der Filtermasse ist übrigens nicht nur eine rein mechanische, sondern es wird auch ein Teil der gelösten organischen Substanzen aufgesaugt, wovon man sich bei stark gefärbtem Wasser leicht überzeugen kann.

Das Filtriermaterial, welches sich in trockenem Zustande lange aufbewahren läßt, ohne irgend welche Veränderung zu erleiden, wird behufs Einführung in den Apparat mit Wasser zu einem dünnen Brei angeführt und so dem in den Apparat einströmenden unfiltrierten Wasser durch den Trichter beigemischt. Es setzt sich alsdann als gleichmäßiger Überzug auf den Siebflächen ab. Die für die erste Beschickung erforderliche Menge des Materiales richtet sich einigermassen nach der Qualität des zu filtrierenden Wassers. Ein Apparat von ca. 2 qm Siebfläche wird z. B. mit 500 bis 1000 g Masse besetzt. Nach Einführung der frischen Masse arbeitet das Filter ohne Absorption nennenswerten Druckes, es werden alsdann nur wenige Centimeter Druckhöhe beansprucht. Durch die sich allmählich bildende Schmutzdecke aber wird die Durchlässigkeit der Filter verringert, und das Wasser steigt in dem Zuführungsrohre höher und höher, bis es endlich selbst bei vermindertem Zuflusse über den Trichterrand, welcher höchstens 1–1½ m über der obersten Siebfläche angeordnet ist, überzulaufen droht. Alsdann muß das Filter gereinigt werden. Im allgemeinen, d. h. wenn das Wasser nicht allzu stark durch Organismen verunreinigt ist, tritt diese Notwendigkeit erst ein, nachdem pro 1 qm Filterfläche 50–60 cbm Wasser filtriert worden sind. Die Reinigung wird im Filter selbst und ohne Absperren des Zuflusses vorgenommen.

Die gründliche Reinigung eines größeren Filtrierapparates nimmt im ganzen nur etwa zehn Minuten in Anspruch. Zur Bedienung einer Filteranlage, welche aus 20 Apparaten à 120 cbm Tagesleistung besteht, würde mithin ein Mann vollauf genügen. (D. Ind.-Ztg. 1883. 85–86.)

**Verdampfung des Eises ohne Schmelzung**, von SIDNEY YOUNG. Der in Fig. 14 Taf. IV. abgebildete Apparat eignet sich sehr gut zur Ausführung dieses Versuches. Er ist nichts anderes, als ein WOLLASTON'scher Kryophor, in dessen einem Schenkel ein

unten kugelförmig verdickter Glasstab *c* eingeschmolzen ist. Der Apparat wird, wie üblich, durch längere Zeit fortgesetztes Sieden von Wasser in beiden Kugeln vollständig von Luft befreit und dann zugeschmolzen. Soll der Versuch ausgeführt werden, so bringt man das Wasser in die Kugel *a* und setzt *b* in eine Kältemischung. Ist das Wasser in *a* bis zu einer gewissen Tiefe gefroren, so taucht man die Kugel *a* in heißes Wasser, so daß das Eis, welches in Berührung mit der Kugelwand ist, schmilzt, gießt das Schmelzwasser nach *b*, setzt *b* abermals in eine Kältemischung, dann *a* wieder in siedendes Wasser und so fort, bis man durch geschickte Manipulation so weit gekommen ist, daß sämtliches Eis am Glasstabe *c* sitzt. Jetzt kann man *a* in ein Wasserbad oder Ölbad und gleichzeitig *b* in eine Kältemischung tauchen, ohne daß das Eis schmilzt. Es verdampft dabei und sublimiert in der anderen Kugel. Löst sich während dessen das Eis von dem Glasstabe und kommt in unmittelbare Berührung mit der erhitzten Glasfläche, so schmilzt es sofort, und zwar deshalb, weil der sich bildende Dampf jetzt nicht genügend schnell abgeführt wird, um über den kritischen Punkt zu kommen. (Chem. N. 47. 104—5. Bristol.)

**Bürettenschwimmer**, von A. GAWALOVSKI. (Fig. 15 Taf. IV.). Der ERDMANN'sche Schwimmer wird durch die in der Figur abgebildete Verbesserung wesentlich vervollkommt. Statt einer einfach in den Glaskörper eingeschnittenen Marke bringt Vf. in dem Schwimmkörper, ähnlich wie die Skala eines Aräometers, einen schwarzen Papierstreifen, oder auch einen schwarzen Lackanstrich an. Die Firma FRITZ FISCHER & RÖWER in Stützerbach liefert diese Schwimmer auch in der Art, daß in dem Schwimmkörper ein schwarzer Glaszylinder eingebrannt ist, wodurch dieselben wohl nicht an Brauchbarkeit, aber an gefälligem Aussehen gewinnen.

Das Ablesen mit diesen Schwimmern ist ein ungemein bequemes, sicheres und sensibles, gleichgültig, woher die Beleuchtung einfällt, noch welcher Art dieselbe ist. (Brünn.)

**Apparat zur Prüfung des Petroleums auf Entflammbarkeit**, von A. EHRENBURG. (Fig. 16 u. 17 Taf. IV.). Der Apparat, welcher sich vor dem ABEL'schen durch große Einfachheit und Billigkeit empfiehlt, besitzt folgende Konstruktion. Das zur Aufnahme des Petrols bestimmte Gefäß besteht aus zwei weiten Röhren *A*, welche durch das engere Rohrstück *a* kommunizieren. Der rechte Schenkel ist durch einen mit Bajonettverschluss aufsetzbaren Deckel *b* verschlossen, durch welchen die Stange des in diesem Schenkel dicht schließend auf und ab bewegbaren Stempels *c* hindurchgeführt ist. Der linke Schenkel des Gefäßes ist mit einem ebenfalls durch Bajonettverschluss befestigten Deckel *d* versehen, welcher das Ausströmungsrohr *e* und die Tülle *f* für das Thermometer *g* trägt. Vor dem Ausströmungsrohre *e* ist das kleine Zündflämmchen *h* angebracht. Beide Deckel und der Stempel lassen sich behufs Reinigung des Gefäßes sehr leicht abnehmen. Das ganze Gefäß ist aus vernickeltem Messing gefertigt und läßt sich durch passend angebrachte Metallvorsprünge leicht unbeweglich in das dazu gehörige Wasserbad *B* (ebenfalls aus vernickeltem Messing) einsetzen. Am Boden des Wasserbades befinden sich drei Ösen, in welche drei Füße nach Art eines Dreifusses eingesetzt werden. Zur Erwärmung des Wasserbades dient die Lampe *C*.

Die Ausführung der Prüfung geschieht folgendermaßen:

Das Gefäß *A* wird aus dem Bade herausgenommen, der Stempel *c* in die tiefste Lage gebracht und in den anderen Schenkel nach Abnehmen des Deckels *d* das zu untersuchende Petroleum eingemessen. Hierauf wird der Deckel *d* mit Thermometer aufgesetzt und der Stempel *c* bis zu einer an der Stange bemerkten Marke heraufgezogen. Das Petroleum wird infolgedessen in dem linken Schenkel bis *y* sinken und der darüber befindliche Raum sich mit Petroleumdampf füllen. Das so vorbereitete Gefäß wird in das Wasserbad *B* eingesetzt, dieses bis zur Marke mit Wasser gefüllt und langsam erwärmt.

Hat das Petroleum die Temperatur erreicht, bei welcher man die Prüfung beginnen will, so entzündet man das kleine Zündflämmchen *h* und drückt den Stempel *c* etwa 2 cm nieder. Der über dem Petroleum befindliche Dampf wird dadurch aus der Öffnung des Rohres *e* gegen das Zündflämmchen getrieben. Ist die Entflammungstemperatur erreicht, so brennt der Dampf zwischen Rohroffnung und Zündflämmchen oder schlägt explosionsartig mit pfeifendem Geräusch ins Rohr hinein. Entflammte der Petroleumdampf noch nicht, so bringt man den Stempel in die frühere Lage und wiederholt die Manipulation, nachdem die Temperatur um 0,2° C. gestiegen ist.

Derselbe Apparat, aus Glas geblasen (mit Metallarmaturen), läßt die Vorgänge besser beobachten und empfiehlt sich besonders zur Verwendung in Laboratorien. Das zur Aufnahme des Petroleums dienende U-förmige Gefäß ist mit einem hölzernen Griffe versehen, an welchem es in der Klammer eines Statives befestigt werden kann; als Wasser-

bad dient ein Becherglas. Die Anordnung ergibt sich ohne weiteres aus Fig. 17, die Anwendung aus vorstehendem.

Für Laboratorien mit Gaseinrichtung empfiehlt sich die Anwendung eines Gasbrenners, da sich hiermit eine bessere Regulierung der Temperaturzunahme des Wasserbades erzielen läßt. Der für diesen Zweck konstruierte Brenner ist eine Vereinigung von Bunsenbrenner (als Heizmittel) mit einem vertikal und horizontal verstellbaren Einloch-sparbrenner (als Zündflamme). Die Einrichtung ist aus der Figur ersichtlich\*.

Das Volum des zur Untersuchung verwandten Petroleums beträgt 65 ccm. Steht nicht so viel zur Verfügung, so füllt man den Schenkel mit einer entsprechenden Menge Wasser und schüttet das Petroleum oben auf. Die Höhe der Zündflamme wird zu ca. 3 mm festgestellt. Die Regulierung der Heizflamme geschieht so, daß das Petroleum in einer Minute sich um  $0,2^{\circ}\text{C}$ . erwärmt. Die Thermometer sind in  $0,2^{\circ}\text{C}$ . graduirt und erlauben Schätzung der Zehntelgrade. Nach Anstellung eines Orientierungsversuches ist man im stande, die Entflammungstemperatur auf  $0,1^{\circ}\text{C}$ . zu bestimmen. Die Angaben sind bei einigermaßen vorsichtigem Arbeiten sehr übereinstimmend und weichen um  $0,3^{\circ}\text{C}$ . nach oben oder unten, im Maximum also  $0,6^{\circ}\text{C}$ . voneinander ab.

Der aus Glas gefertigte Apparat giebt die Entflammungstemperatur konstant  $1,4^{\circ}\text{C}$ . höher an als der Metallapparat und  $10^{\circ}\text{C}$ . höher als ABEL's Apparat. Der Metallapparat giebt demnach die Entflammungstemperatur  $8,6^{\circ}\text{C}$ . höher an als ABEL's Apparat. — Da die vom Reichsgesundheitsamte normierte Entflammbarkeitsgrenze nach ABEL's Apparat bestimmt worden ist, so wird den Apparaten die Reduktionskonstante, resp. eine Reduktionstafel beigefügt, welche die betreffenden Angaben in Normaltesttemperaturen umwandelt. (Chem. Ind. 6. 273—74.)

---

\* Die Apparate sind zu beziehen von O. L. KUMMER u. Co., Dresden, Waisenhausstr. 27.

---

### **Kleine Mitteilungen.**

**Gewinnung von Ammoniak aus Hohofengasen**, von ROB. TATLOCK. Es ist lange bekannt, daß Ammoniak in wertvoller Menge in den Hohofengasen vorkommt, wie es auch in den Verbrennungsprodukten aller Kohlen existiert; aber die mechanischen Schwierigkeiten seiner Gewinnung waren so groß, daß dieselbe erst kürzlich zum ersten Male durch die Eisenfirma WILLIAM BAIRD u. Co. unternommen ist, welche kostspielige Vorrichtungen errichtete, um daselbe in Gestalt von Ammoniakwasser zugleich mit dem Teer, der aus der Kohle im oberen Teile des Hohofens destilliert, zu kondensieren. Nimmt man an, daß ein Ofen durchschnittlich täglich 50 t Kohle konsumiert, daß jede Tonne Kohle 130 000 Kubikfuß Gase giebt, die beim Verlassen des Hohofens eine Temperatur von etwa  $250^{\circ}\text{C}$ . haben, und daß diese ungeheure Menge heißer Gase von etwa 4 t Gewicht nur ungefähr 6 Pfd. Ammoniak enthält, so wird man sich ein Bild von den hier zu überwindenden Schwierigkeiten machen können. Man ist auf den Gartsherrie Iron Works jetzt dahin gekommen, täglich 1 t Ammoniumsulfat aus den entweichenden Gasen von zwei Hohöfen herzustellen, und ist entschlossen, auch sämtliche übrigen Öfen so schnell wie möglich auf die Gewinnung von Ammoniak einzurichten. Während des Baues dieser großartigen Anlage wurden von anderer Seite weitere Versuche in der Absicht gemacht, die Abkühlung der großen Gasmengen zu umgehen; man behandelte die heißen Gase mit Hilfe verschiedener mechanischer Vorrichtungen mit einem Regen von Schwefelsäure und stellte so Ammoniumsulfat her, das jedoch trotz großer Sorgfalt nur in sehr dunkler Färbung erhalten werden konnte.

Die neueste Erfindung jedoch, die einer Eisenfirma aus der Nähe von Glasgow patentiert ist, besteht darin, das Ammoniak durch schweflige oder andere Säuren im Gaszustande zu binden, und so ein Salz zu erzeugen, das leicht kondensiert und mit Wasser niedergeschlagen werden kann, wobei es gelingt, beträchtlich reichere Lösungen zu erzeugen, als bei der Kondensationsmethode. Das Produkt besteht aus einem Gemische von Hyposulfit, Sulfit und Sulfat von Ammonium. Für die meisten Prozesse, besonders für den Ammoniaksodaprozess von BRUNNER und MOND, ist es allerdings wünschenswert, ausschließlich Sulfat zu haben, da, wenn man zur Gewinnung von freiem Ammoniak mit Kalk destilliert, anderenfalls in den Retorten eine Lösung von Hyposulfit und Sulfit von Kalk bleibt, anstatt von unlöslichem Sulfat. Das in England jährlich zur Ammoniaksodafabrikation verbrauchte Ammoniumsulfat beträgt jetzt etwa 3000 t und wird sicher noch beträchtlich zunehmen. Ein großer Vorteil des beschriebenen Verfahrens ist der, daß man keine Schwefelsäure braucht, sondern schweflige Säure verwenden kann, die man

durch Verbrennen von schwefelhaltigem Kohlenklein (blaes) in geeigneten Kilns mit kalter Gebläseluft massenhaft erhalten kann.

Es läßt sich leicht eine Schätzung der voraussichtlichen Ammoniakproduktion aus dieser Quelle wenigstens für Schottland machen. Rechnet man, daß etwa 130 Hohöfen auf Ammoniakgewinnung eingerichtet werden können, ohne der Heizung der Dampfkessel und der Winderhitzungsapparate Eintrag zu thun, und daß jeder Ofen täglich 50 t Kohle verbraucht mit einem Ertrage von 11,34 kg Sulfat auf die Tonne Kohle, so giebt das 567 kg Sulfat in 24 Stunden oder 73,7 t täglich und 25 800 t jährlich (bei 350 Arbeitstagen), welche Produktion nach jetzigen Preisen einen Wert von nahezu einer halben Million Pfd. Sterl. haben würde. Die Hohöfen Englands könnten auf eine gleiche Produktion gebracht werden. Die Koksöfen Englands, die etwa 20 Mill. Tonnen jährlich konsumieren, würden bei einer Ausbeute von 20 Pfd. Ammoniumsulfat pro Tonne Kohle auf eine Produktion von 180 000 t dieses Salzes gebracht werden können, die nach jetzigen Preisen einen Wert von  $3\frac{1}{2}$  Mill. Pfd. Sterl. haben würden. (Vortrag, gehalten in der Phyllos. Soc. in Glasgow; B.- u. H.-Z. 42. 382—83.)

**Über Galvanometallurgie**, von R. P. HERRMANN. Die jetzt am häufigsten in der Industrie angewandten Metallüberzüge sind die von Gold, Silber, Kupfer, Nickel, und in beschränktem Maße auch von Kobalt, Zinn und Zink, sowie auch der Mischungen von Zink und Kupfer.

**Goldlösung.** Auflösen von Gold (z. B. österr. Dukaten) in Königswasser (2 Tle. Salzsäure und 1 Tl. Salpetersäure), Abdampfen zur Entfernung freier Säure, Auflösen in Wasser. Zusatz einer heißen Cyankaliumlösung in solchem Verhältnisse, daß auf 1 Tl. Metall 10—12 Tle. Cyankalium von mindestens 96 p. c. Gehalt kommen. Mit solch konzentrierter Lösung läßt sich Gold ohne weiteres auf Ag, Cu und dessen Legierungen, Fe etc., niederschlagen, nicht aber direkt auf Pb, Zn, Sn. Ein Zusatz von Cyankupfer giebt einen rötlichen Ton, Cyansilber einen grünlichen. Anwendung von Platinanoden, um die Goldlösungen rascher auszunutzen, indem zwar bei Goldanoden die Bäder länger wirksam bleiben, doch bald unreinere Farbtöne erscheinen. Anwendung von Goldanoden, wenn bestimmte Goldmengen auf einen Gegenstand zu fällen sind, indem man erstere vor und nach der Operation wägt; das Bad giebt etwa  $\frac{1}{3}$ , die Anode  $\frac{2}{3}$  des Niederschlages.

**Silberlösung.** Auflösen von reinem Höllenstein (mit 66,6 p. c. Ag) in der  $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Ammoniak von 0,910 spez. Gew., Eingießen der Lösung unter Umrühren in eine Cyankaliumlösung, so daß auf 1 Tl. Ag 3 Tle. Cyankalium von mindestens 96 p. c. Gehalt kommen; geeignete Konzentration von 15 g Ag in 1 l Lösung bei schwachen Strömen; Wägen des Arbeitsobjektes zur Ermittlung des verbrauchten Silbers. Erzeugung von oxydiertem Silber durch Eintauchen stark versilberter Gegenstände in eine heiße Auflösung von Schwefelleber.

**Kupferlösung.** Auflösen von Pottasche und etwas mehr Cyankalium in Wasser, Zusatz gleicher Mengen Grünspan, wie Pottasche; Zn, Fe, Pb etc. lassen sich in dem sauren Bade nicht verkupfern. Erfolg eines Messingbades durch Auflösen einer der Kupfermenge entsprechenden Quantität Zink in Salzsäure, Zusatz von Ammoniak im Überschuß und Hinzufügen der Zinklösung zur Kupferlösung. Entstehung eines mehr roten bronzeähnlichen Farbtones bei schwachem Strome, bei starkem einer gelben oder grünlichen Färbung (sogen. Bronzealvanisierung, eigentliche Bronze aus Cu und Sn läßt sich bis jetzt nicht niederschlagen). Entstehung des grünen Farbtones von cuivre poli bei Zusatz von stark überschüssigem Ammoniak und stärkerem Strome.

**Nickellösung.** Haloiddoppelsalze des Nickels, und zwar Chlorverbindungen zum Vernickeln von Kupfer und seinen Legierungen, dagegen von Doppelsulfatsalzen für Eisen, welches bei chlorhaltigen Bädern durch Einschluf von Flüssigkeit im Nickel später rostet und das Nickel abstößt. Auch ein zu dicker Nickelüberzug löst sich leicht vom Eisen ab wegen ungleicher Ausdehnung der Metalle. Vernickeltes Zinkblech kann man stark zusammenrollen, ohne daß dasselbe bricht, aber solches Blech hält wesentliche Formveränderungen auch nicht aus. Für Tablettes, Teekessel, Kaffeemaschinen, Brodkörbe, Schalen etc. empfiehlt sich starke Vernickelung wegen ihrer Härte und des schönen Glanzes; es müssen aber die Gegenstände rau gemacht werden und bei geeigneter Stromstärke 24—26 Stunden im Bade bleiben, worauf die Nickelschicht an rotierenden Scheiben aus Tuchlappen mit ca. 3000 Touren pro Minute poliert und dabei als Schleifmaterial Stearinöl und gebrannter Marmor verwendet wird. Man kann auch vernickeln durch Einhängen einer Nickelanode in eine 20 prozent. Salmiaklösung und Benutzung des Gegenstandes als Kathode. Dem Nickel sind viele gute Eigenschaften nachgesagt, die es aber viel weniger hält, als man sich davon verspricht. Für dekorative Zwecke ist es jedoch sehr angebracht und verdient wegen größerer Härte und geringerer Veränderung durch atmosphärische Einflüsse Vorzüge vor Silber. Entchieden sind Nickelüberzüge auf eisernen, kupfernen oder messingenen Speisegeräten zu verwerfen, indem von sauren Speisen, sowie auch von Kochsalz Nickel aufgelöst wird, welches vielleicht der Gesundheit noch nachteiliger ist, als Kupfersalze.

Mit der Vernickelung beschäftigte Arbeiter bekamen in ganz kurzer Zeit Hautausschläge, oft über den ganzen Körper sich verbreitend.

**Kobaltlösung.** Ähnlich wie Nickellösung herzustellen. Das Co hat keine Vorteile vor Ni, ist drei- bis viermal so teuer und zeigt einen bläulichweißen Ton, Ni einen gelblichweißen.

Sollen nichtleitende Gegenstände mit Graphit überzogen werden, so feuchtet man letzteren vor Einhängen der ersteren in das betreffende Metallbad mit starkem Alkohol an. Ein gut leitender Überzug entsteht auch, wenn man den Gegenstand mit einer Lösung von Silbernitrat in Ammoniak mit etwas absolutem Alkohol überzieht und denselben im geschlossenen Raume der Einwirkung von verdampfendem Schwefelkohlenstoff aussetzt, in welchem Phosphor gelöst ist. (Vortrag, gehalten im Berliner Verein für Gewerbefleiß; B.- u. H.-Z. 42. 418–19.)

**Darstellung von Zinkoxyd,** von H. SCHMIDTMANN. Zinkerze und Hüttenprodukte, welche das Zink als Schwefelmetall oder schwefelsaures Salz enthalten und zum Verschmelzen zu geringhaltig sind, werden zur Zerkleinerung auf bekannte Weise in schwefelsaure Salze übergeführt. Nach der Auslaugung der Sulfate wird durch Zusatz von Magnesia oder kohlensaure Magnesia das Zink als Oxyd, resp. Carbonat gefällt. (D. P.)

**Arsensäure im Bittersalze,** von A. RATTINGER. Auf einen manchmal vorkommenden Arsengehalt in der schwefelsauren Magnesia, jedenfalls herrührend von der Verwendung arsenhaltiger Schwefelsäure in den Mineralwasserfabriken, macht Vf. wiederholt aufmerksam. Derselbe fand 411 mg Arsensäure im Kilo einer von einem angesehenen Hause bezogenen Magnesia sulfurica puriss.; nimmt man an, daß eine Mixtura laxans 30 g Bittersalz enthält, so werden hiermit dem Kranken 12,3 mg Arsensäure zugeführt, die giftiger wirkt, als arsenige Säure, deren Maximaldosis 0,005 ist.

Vf. bemerkt noch, daß, da das Arsen nicht als arsenige Säure, sondern als Arsensäure im betreffenden Bittersalze enthalten war, die gefährliche Verunreinigung nach dem Prüfungsverfahren der Pharmakopöe nicht gefunden werden konnte; an welche Basis die Arsensäure in dem untersuchten Bittersalze gebunden sein kann, da doch die arsensaure Magnesia unlöslich ist, darüber behält sich Vf. weitere Mitteilungen vor. (Apotheker-Ztg.; Pharm. Centralh. 24. 382.)

**Darstellung von Zuckerkalk aus zuckerhaltigen Substanzen,** von P. SLADECK. [D. P.]. Der Apparat besteht aus einem Rührwerke mit Rezipienten, um die zu mischenden Substanzen unter Druck, resp. hoher Temperatur mischen zu können, und einer Vorrichtung in demselben, um unter hoher Temperatur die erzeugten Substanzen auswaschen zu können. (SCHEIBLER's Neue Ztschr. f. Rüb.-Z.-Ind. 11. 128–29.)

**Inhalt:** Arnold, G., und Schirmer, Patentschnellfilter von PIEPKE 780. — Currier, Ch. O., Apparat für kontinuierliche Extraktion 778. — Ehrenberg, A., Apparat zur Prüfung des Petroleums auf Entflammbarkeit 781. — Fletcher, Th., Arretiervorrichtung für Schieberfenster an Abzügen 775. — Gawalowski, A., Bürettenschwimmer 781. — Herrmann, R. P., Galvanometallurgie 783. — Jüptner, H., Freiherr v., Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes in Eisen und Stahl 778. — Kohlmann, B., Apparat zur Mafsanalyse 771. — Lalande, F. de, und G. Chaperon, Neues galvanisches Element mit Kupferoxyd 770. — Landmann, B., Destillationsapparat für Alkoholbestimmungen 777. — Meyer, L., Thermoregulator 769; Luftbäder 769. — Osten, W., Apparat zur Untersuchung der Butter 776. — Pitoff, M., Centrifugalluftpumpe 774. — Pszczolka, L., Apparat für technische Gasanalyse 775. — Ramsay, W., Langflämmiger Bunsen'scher Brenner 770. — Rattinger, A., Arsensäure im Bittersalze 784. — Schmidtmann, H., Darstell. von Zinkoxyd 784. — Schwarz, H., Vereinfachung der V. Meyer'schen Dampfdichtebestimmung 776. — Simand, F., Neuerungen an Kühlapparaten 778. — Sladeck, P., Darst. von Zuckerkalk aus zuckerh. Subst. 784. — Sloane, O. C., Apparat zur kontinuierl. Extraktion mittels Alkohol, Äther etc. 774. — Sobieczky, J., Hahn für Standflaschen mit destill. Wasser, Aspiratoren etc. 777. — Sonden, K., Bestimmung von Kohlensäure und Stickstoff in gewissen Verbindungen 773. — Stead'sches Chromometer zur Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl 771. — Tallock, R., Gewinnung von Ammoniak aus Hohofgasen 782. — Wegelin und Hübner, Laboratoriumsextraktionsapparat 779. — Young, S., Verdampfung des Eises ohne Schmelzung 780.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Hierzu ein Beiblatt.

# Chemisches Centralblatt.

REPERTORIUM

für reine, pharmazentische, physiologische u. technische Chemie.

1883.

Beiblatt.

5. Dezember.

Alle auf das Beiblatt bezüglichen Mittheilungen, Anfragen und Zusendungen sind zu richten an die Buchhandlung LEOPOLD VOSS in Hamburg, Hohe Bleichen 18.

Inserate werden mit 20 Pf. für die gespaltene, mit 40 Pf. für die durchlaufende Petit-Zeile berechnet. Bei größeren Inseraten und mehrmaligen Wiederholungen tritt entsprechende Ermäßigung des Preises ein. Beilagen nach Übereinkunft.

## Neu erschienene Bücher.

**Hlasiwetz, H.**, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 8. Aufl. durchges. v. P. Weselsky. gr. 8. Wien. Kart. M. 1.

**Hoffmann, F.**, and **F. B. Power**. Manual of chemical analysis as applied to the examination of medicinal chemicals: a guide for the determination of their identity and quality, and for the detection of impurities and adulterations; for the use of pharmacists, physicians, druggists etc. 3. ed. rev. and enl. 8. (621 p.) il. Philadelphia. M. 17.

**Kalender für Gas- und Wasserfach-Techniker.** Bearb. von G. F. Schaar. Jahrg. 1884. 16. München. geb. M. 4.

**Krätzer, H.**, Chemische Unterrichtsbriefe. gr. 8. Leipzig. M. 1.—

**Krukenberg, Dr. C. F. W.**, Grundriss der medicin.-chemisch. Analyse unter Zugrundelegung der im chem.-physiol. Laboratorium der Kgl. Universität Würzburg gehaltenen medicinisch-chemischen Curse. Mit 29 Holzschnitten und 1 lithogr. Tafel. Lex. 8. Heidelberg. Lwdbd. M. 5.—

**May, G.**, Die Weltliteratur der Electricität und des Magnetismus von 1860—1883 mit besonderer Berücksichtigung der Elektro-Technik. 8. Wien. M. 3.—

**Mélanges physiques et chimiques tirés du bulletin de l'Académie impériale des sciences de St. Pétersbourg.** Tome 11. Livr. 6 et dernière. gr. 8. St. Petersburg. M. 1.20.

**Poiré, P.**, Leçons de chimie appliquée à l'industrie, à l'usage des industriels, des établissements d'instruction primaire supérieure, etc. 8. éd. 18. (499 p.) Avec 288 fig. Paris.

**Rayleigh, Lord, and H. Sidgwick.** On the specific resistance of mercury. (14 pag.) 4. London. 2 sh.

**Schorlemmer, C. and T. E. Torpe.** On the normal paraffins. Part. IV. (4 pag.) 4. London. 1 sh.

**Vierteljahrsschrift, deutsche, f. öffentliche Gesundheitspflege.** Red. von G. Varren-

trapp und A. Spiels. 15. Bd. 4. Hft. 2. Hälfte. gr. 8. Braunschweig. M. 4.50.

**Vogel, H.**, Über Milchuntersuchung und Milchkontrolle. Vortrag. gr. 8. Würzburg. M. —.40.

**Watts, H.**, A manual of Chemistry. Vol. I: Physical and Inorganic Chemistry. 8. (608 pag.) London. 9 sh.

**Will, H.**, Anleitung zur chemischen Analyse. 12. Aufl. 8. Heidelberg. M. 4.60.

— Tafeln zur qualitativen chemischen Analyse. 12. Aufl. 8. Heidelberg. kart. M. 1.60.

**Zeitschrift für physiologische Chemie.** Hrsg. von F. Hoppe-Seyler. 8. Bd. (6 Hfte.) 1. u. 2. Heft. gr. 8. Straßburg. Kpl. M. 12.—.

## Vermischte Notizen.

Am 28. Oktober fand in Stuttgart eine von 50 Papier-Fabrikanten besuchte Versammlung statt. Es wurde folgende Resolution angenommen: Die Anwesenden konstatieren, daß bei manchen Papieren, insbesondere bei Druckpapieren, die Preise so niedrig sind, daß sie teilweise keinen Nutzen mehr, teilweise sogar Schaden bringen. Der Vorsitzende Ph. Dessauer-Aschaffenburg hielt einen Vortrag über die seitherigen weiteren Erfahrungen betreffend die Verwendung der Mitscherlich'schen Cellulose und des Holzstoffes, der ausführlich in der *Pap.-Ztg.* 8. No. 45 wiedergegeben ist.

In dem Wetter-Laboratorium zu Bochum, welches staatlicherseits für die Versuche der Schlagwetter-Kommission eingerichtet wurde, sind bisher von 37 Gruben in Westfalen, Schlesien und Saarbrücken 153 ausziehende Teil- und Gesamtwetterströme untersucht worden. Ein Teil der Resultate gelangt im nächsten Hefte der *Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preussischen Staate* zur Veröffentlichung. Die Untersuchungen werden zweifellos wertvolles Material für die Frage der Wetterführung auf unsern Steinkohlengruben liefern. (*Ztschr. f. Versicherungsw.* 1883. No. 42.)

Aus Carácas (Venezuela) wird amtlich berichtet, daß in den Grubendistrikten des Territoriums von Yanari, im südöstlichen Teil von Venezuela, neue Goldlager aufgefunden sind. Die Reise nach diesen Grubenbezirken ist allerdings, wie d. *H. B. H.* darthut, noch sehr beschwerlich. Von La Guayra fährt man per Dampfer nach der Insel Trinidad; von dort nach mehrtägigem Aufenthalt auf einem Mündungsarm des Orinoko nach Angostura (Bolívar) und von hier den Rio Caroni aufwärts bis nach San Felix. Der Rest der Reise, etwa 60 Leguas, wird mittels Pferden bez. Maultieren zurückgelegt. Die ausgiebigste, die Callao-Grube, liefert im Durchschnitt monatlich 5000 Unzen; einige andre Gruben 1500 und 1300 Unzen.

Die Generalversammlung pro 1884 des Vereins der Spiritusfabrikanten in Deutschland findet am 21., 22. und 23. Februar nächsten Jahres in Berlin statt.

In Wien wird die Errichtung einer elektrischen Ausrüstungs-Gesellschaft vorbereitet. —

Am 16. November fand die Generalversammlung der Vereinigten chemi-

schen Fabriken zu Leopoldshall in Berlin statt. —

Im Vestibule der École normale in Paris wurde eine Gedenktafel zu Ehren des in Egypten der Seuche erlegenen Mitgliedes der französischen Cholera-Kommission, Louis Thuillier, angebracht. Dieselbe, aus schwarzem Marmor gefertigt, enthält in goldenen Lettern die Inschrift: „Louis Thuillier, mort pour la science, Alexandrie 1883.“

In Louisville (Kentucky) starb der berühmte Mineraloge J. Lawrence Smith.

In Paris ist der Professor der Chemie und Geologie an der École des Beaux-Arts Dr. S. Clöez gestorben.

Am 2. November starb der auch in chemischen Kreisen durch seine Arbeiten sehr wohlbekannte Apotbekenbesitzer Medizinal-Rat Haidlen im 64. Lebensjahre an einem Schlaganfall.

Der Privatdozent Dr. Karl Polstorff, Assistent am chemischen Laboratorium zu Göttingen, ist zum außerordentlichen Professor daselbst ernannt worden.

## Anzeigen.

Verlag von **Wilhelm Hertz** in Berlin W.  
(Bessersche Buchhandlung), Behrenstrasse 17.

Soeben erschienen:

### Allgemeine und chemische Geologie

VON

**Justus Roth,**

Professor an der Kgl. Universität zu Berlin und Mitglied der Akademie der Wissenschaften.

Zweiter Band, Erste Abtheilung: **Allgemeines und ältere Eruptivgesteine.** 1883. Lex. 8. geh. 6 Mark.

Das literarische Centralblatt sagte gelegentlich des Erscheinens von Bd. 1. (1879. Preis 16 Mark.)

.... Keine Nation besitzt auf diesem Gebiete eine wissenschaftliche Leistung, welche irgend mit der vorliegenden verglichen werden könnte; sie ist in Wahrheit ein Kanon und Organon der mineralchemischen Geologie und jeder selbständige Forscher, welchem Lande er angehöre, wird immer wieder auf dieses grossartige Alles bietende Werk zurückgreifen müssen.



Verlag v. **Leopold Voss** in Hamburg, Hohe Bleichen 18.

# Lehrbuch der Chemie

und

## Chemischen Technologie

für

Real-Gymnasien, Ober- Real- und Gewerbe-  
Schulen.

Zugleich ein Leitfaden bei Vorlesungen

und

beim Selbststudium

von

**Dr. Otto Haussknecht,**

Oberlehrer an der Königl. Ober-Realchule zu Glogwitz.

gr. 8. XV u. 469 S. Mit 86 Holzschnitten. 1883.

Preis 4 M. 50 Pf.

Das Buch zerfällt in drei Teile: die unorganische Chemie, die organische Chemie und die chemische Technologie. Der erste Teil beginnt mit der allgemeinen Chemie und entwickelt die chemischen Grundbegriffe, namentlich die Formeln, nach derjenigen Methode, welche zuerst von A. W. Hofmann eingeschlagen worden ist, und behandelt sodann die unorganische Chemie. Der zweite und dritte Teil umfassen die organische Chemie und die chemische Technologie, welche beide ausführlicher als in mehreren andern Büchern gleicher Richtung behandelt werden. Hinsichtlich der organischen Chemie hat Verf. dies für berechtigt erachtet, weil gerade an ihr sich die heute geltenden Theorien entwickelt haben und weil diese jetzt bei einem gewissen Abschlusse angelangt sind, andererseits aber die organischen Verbindungen und ihre künstliche Darstellung von Tag zu Tag eine größere Bedeutung namentlich für die Technik und Heilkunde gewinnen. Die wichtigeren Zweige der chemischen Industrie sind besonders eingehend behandelt, die neuern Ergebnisse der wissenschaftlichen Forschung und die neuern in der Technik angewandten Methoden, soweit dies dem Zwecke des Werkes entspricht, berücksichtigt, und die vielfachen Beziehungen der Chemie zu den verwandten Wissenschaften, namentlich zur Physik, nach Möglichkeit klargestellt und betont worden. So ist zu wiederholten Malen auf das Prinzip von der Erhaltung der Kraft hingewiesen und in den Anhang ein Kapitel über Thermochemie eingefügt.

## Condensationstöpfe Patent Klein.

Zuverlässigste  
am  
Markte.



Werden  
auf  
1/4 Jahr  
zur  
Probe  
geliehen.

500 Stück an eine einzige Fabrik  
geliefert.

**Klein, Schanzlin & Becker.**

Frankenthal (Rheinpfalz).

Vertreter:

**M. H. Hartogh, Hamburg,**  
Neuerwall 16.

Wer kann Auskunft geben über ein einfaches Verfahren rothbuche dünne Holzbretchen durch und durch chemisch weiß zu bleichen, so daß ein weißer Untergrund hergestellt wird und man im stande ist, dieselben intensiv bund zu beizen, ohne daß die Holzfasern oder sonstige Holzunreinigkeiten durchscheinen. Offerten beliebe man unter „Holzbleiche“ in der Verlagsbuchhandlung von Leopold Voss, Hamburg, Hohe Bleichen 18 niederzulegen.

Verlag v. **Leopold Voss** in Hamburg, Hohe Bleichen 18.

## Hauswirtschaftliche Chemie.

Die Lehren und Fortschritte der Chemie  
in ihrer

Anwendung auf das Hauswesen.

Leichtfaßlich dargestellt für gebildete Leser von

**Dr. G. Hepp.**

2. Ausgabe. 8.

Kartonnirt M. 1.—. Geb. in Leinw. M. 1.50.

Passendes Weihnachtsgeschenk für angehende Chemiker.

## Technik der Experimental-Chemie.

Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente

beim Unterrichte an niederen und höheren Schulen. Für Lehrer und Studierende

von

**Dr. Rudolf Arendt,**

Professor und Lehrer an der öffentl. Handelslehranstalt in Leipzig, Redakteur des Chemischen Central-Blattes.

In 2 Bänden mit 2 Tafeln u. 778 Originalholzschnitten. Lex. 80.

**Erster Band.**

Allgemeiner Teil und Niederer  
Kursus.

Preis M. 11—

**Zweiter Band.**

Höherer Kursus.

Preis M. 12—

Beide Teile gebunden in einen Band 25 Mark.

Das Werk ist sehr reich illustriert. Es enthält im ersten Bande 405 und im zweiten 371 Originalholzschnitte, welche sämtlich nach der Natur gezeichnet sind; außerdem ist noch eine Tafel beigegeben, welche Abbildungen einer größeren Anzahl neuerer Apparate bringt, deren Einfügung in den Text unthunlich erschien.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg, Hohe Bleichen 18.

# Theoretische Maschinenlehre

von

**Dr. F. Grashof,**

Großh. Badischer Geheimrath und Professor am Polytechnicum zu Karlsruhe.

In vier Bänden.

**Erster und zweiter Band.**

gr. 8. I. (XXIV. u. 972 S. mit 58 Holzschn.) 1875. — II. (XII. u. 873 S. mit 226 Holzschn.) 1883.

**Preis eines jeden Bandes 21 Mark.**

Das Werk ist in erster Reihe dazu bestimmt, wissenschaftlich gebildeten Technikern und Studierenden als theoretische Grundlage zu rationeller Praxis und zur Vervollkommnung derselben zu dienen. Durch eine streng wissenschaftliche Behandlungsweise und dadurch, daß er über das unmittelbare Bedürfnis der heutigen Praxis vielfach hinausgeht, hofft der Verf. zugleich auch solche Leser zu befriedigen, welche an den technischen Anwendungen der von ihnen kultivierten mathematischen und Naturwissenschaften Interesse nehmen.

Das Werk wird vier Bände umfassen, deren jeder ein abgeschlossenes Ganze bildet und auch einzeln käuflich ist.

Der erste Band, auch unter dem Titel:

## Hydraulik

nebst

mechanischer Wärmetheorie  
und  
allgemeiner Theorie der Heizung

von

**Dr. F. Grashof,**

Geh. Hofrath, Professor am Polytechnicum zu Karlsruhe.

gr. 8. XXIV. u. 972 S. Mit 58 Holzschnitten.  
1875.

**Preis 21 Mark.**

behandelt solche Theile der theoretischen Physik und der angewandten Mechanik welche nicht speziell nur der Maschinenlehre im engeren Sinne dienen oder angehören, sondern von allgemeinstem Interesse sind.

Der zweite Band, auch unter dem Spezialtitel:

## Theorie der Getriebe

und der

Mechanischen Messinstrumente

von

**Dr. F. Grashof,**

Großh. Badischer Geheimrath u. Prof. am Polytechnicum zu Karlsruhe.

gr. 8. XII. u. 873 S. Mit 226 Holzschnitten. 1883.

**Preis 21 Mark.**

ist den Maschinenelementen, den Bewegungsmechanismen und Regulatoren, sowie den mechanischen Instrumenten, d. h. den Instrumenten zum Messen von mechanischen Größen (von Zeiten, Geschwindigkeiten, Maßen, Kräften und mechanischen Arbeiten) gewidmet.

Der dritte Band soll die Kraftmaschinen in ihrem ganzen Umfange behandeln, d. h. die Maschinen, welche zur Verwertung der Naturkräfte als technische Betriebskräfte dienen, insbesondere also nächst den Maschinen zur Aufnahme tierischer Kräfte die hydraulischen Kraftmaschinen, Windräder, Dampfmaschinen und überhaupt die calorischen Maschinen im weiteren Sinne.

Der vierte Band endlich wird den Arbeitsmaschinen gewidmet sein, besonders den Transmissionsmaschinen, d. h. den Maschinen zur Fortbewegung und Hebung fester, flüssiger und luftförmiger Körper (Lokomotiven, Schiffspropeller, Schachtförderungen, Rammen, Pumpen, Gebläse), sowie auch einigen Fabrikationsmaschinen oder Maschinen zur Bearbeitung und Formveränderung fester Körper (Hammer- und Walzwerke, Sägemaschinen u. s. w.), sofern dieselben z. Z. überhaupt einer theoretischen Untersuchung mit Erfolg unterworfen werden können, und insoweit es sich dabei mehr um die Größe des mechanischen Effekts, als um die Güte und Vollendung des Fabrikats handelt, welche letztere Rücksichten sowie auch manche Fabrikationsmaschinen überhaupt mehr den Gebieten des praktisch-konstruktiven Maschinenbaues und der mechanischen Technologie, als der theoretischen Maschinenlehre angehören.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

## Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postämter zu beziehen.



## REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

## Wochenbericht.

## 2. Allgemeine Chemie.

**F. M. Raoult**, Über den *Erstarrungspunkt alkalischer Lösungen*. Der Vf. hat in der früher (S. 33) beschriebenen Weise die Erniedrigung des Erstarrungspunktes des Wassers durch verschiedene lösliche Basen bestimmt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

| Basen                            | Formeln                                       | Molekulargewicht M | Erniedrigung des Erstarrungsp. durch 1 g Base in 100 g Wasser A | Molekulare Erniedrigung M + A |
|----------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| <b>Erste Gruppe.</b>             |                                               |                    |                                                                 |                               |
| Bariumhydrat . .                 | $\text{Ba}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}_2$ | 171                | 0,290                                                           | 49,7                          |
| Strontiumhydrat . .              | $\text{Sr}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}_2$ | 121,5              | 0,396                                                           | 48,0                          |
| Calciumhydrat . .                | $\text{Ca}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}_2$ | 74                 | 0,648                                                           | 37,4                          |
| Lithiumhydrat . .                | $\text{Li}_2\text{O}, \text{HO}$              | 24                 | 1,558                                                           | 36,2                          |
| Natriumhydrat . .                | $\text{Na}_2\text{O}, \text{HO}$              | 40                 | 0,905                                                           | 35,3                          |
| Kaliumhydrat . .                 | $\text{KO}, \text{HO}$                        | 56                 | 0,630                                                           | 33,1                          |
| Thalliumhydrat . .               | $\text{Tl}_2\text{O}, \text{HO}$              | 221                | 0,150                                                           | 35,5                          |
| Cäsiumhydrat . .                 | $\text{Cs}_2\text{O}, \text{HO}$              | 149,6              | 0,237                                                           | 36,9                          |
| Rubidiumhydrat . .               | $\text{Rb}_2\text{O}, \text{HO}$              | 102,4              | 0,360                                                           | 36,8                          |
| Tetramethylammoniumhydrat . .    | $\text{NC}_4\text{H}_{12}\text{O}, \text{HO}$ | 91                 | 0,404                                                           | 37,1                          |
| Trimethyläthylammoniumhydrat . . | $\text{NC}_6\text{H}_{14}\text{O}, \text{HO}$ | 105                | 0,353                                                           |                               |
| <b>Zweite Gruppe.</b>            |                                               |                    |                                                                 |                               |
| Ammoniak . .                     | $\text{NH}_3$                                 | 17                 | 1,117                                                           | 16,9                          |
| Methylamin . .                   | $\text{NC}_2\text{H}_5$                       | 31                 | 0,638                                                           | 19,8                          |
| Trimethylamin . .                | $\text{NC}_3\text{H}_7$                       | 59                 | 0,342                                                           | 20,2                          |
| Äthylamin . .                    | $\text{NC}_4\text{H}_7$                       | 45                 | 0,411                                                           | 18,5                          |
| Propylamin . .                   | $\text{NC}_5\text{H}_9$                       | 59                 | 0,312                                                           | 18,4                          |
| Anilin . .                       | $\text{NC}_6\text{H}_5$                       | 93                 | 0,164                                                           | 15,3                          |
| Nicotin . .                      | $\text{NC}_{10}\text{H}_{14}$                 | 162                | 0,124                                                           | 20,2                          |

Man sieht, daß in Übereinstimmung mit dem vom Vf. aufgestellten allgemeinen Gesetze die löslichen Basen in zwei Gruppen zerfallen: die eine derselben entspricht einer mole-

kularen Erniedrigung zwischen 33 und 48, im Mittel 39; die andere einer solchen zwischen 16 und 20, im Mittel 19, also ungefähr der Hälfte.

Diese Mittelzahlen weichen kaum von denen ab, welche für die Säuren beobachtet wurden; dagegen sind die Abweichungen von dem Mittel in beiden Gruppen beträchtlich größer, als die früher beobachteten. Man könnte in der ersten Gruppe der Basen sogar noch zwei Abteilungen machen; eine, welche die Hydrate der zweiwertigen Metalle umfaßt und deren molekulare Erniedrigung nahezu 48 beträgt; die andere für die Hydrate der einwertigen Metalle mit der molekularen Erniedrigung von etwa 35.

BERTHELOT (Méc. chim. liv. 5. chap. 6) hat gezeigt, daß das Ammoniak, das Trimethylamin und das Anilin aus ihren Salzen in verdünnter Lösung durch Natron vollständig verdrängt werden. Desgleichen hat MENSCHUTKIN (S. 164) gefunden, daß das Ammoniak, Methylamin, Äthylamin, Triäthylamin und Anilin aus ihren Salzen in schwacher alkoholischer Lösung durch Kali abgeschieden werden. Endlich hat der Vf. selbst (S. 244) nachgewiesen, daß das Ammoniak und Trimethylamin aus ihren Chloriden in verdünnter wässriger Lösung durch Natron vollständig ausgetrieben werden. Es ist sonach durch die bis zu diesem Tage veröffentlichten Arbeiten bewiesen, daß das Kali und Natron alle Basen der zweiten Gruppe nahezu vollständig aus den verdünnten Lösungen ihrer Salze deplazieren, d. h. also diejenigen, welche eine abnorme Erniedrigung (etwa 20) des Erstarrungspunktes bewirken.

Verhalten sich nun alle Basen der ersten Gruppe in dieser Hinsicht so wie das Kali und das Natron? Um dies zu entscheiden, hat der Vf. versucht, nach der vorher beschriebenen Methode der Erniedrigung des Erstarrungspunktes zu bestimmen, in welcher Weise eine Säure sich zwischen Ammoniak und verschiedene, noch nicht untersuchte Hydrate, welche verschiedenen Typen der ersten Gruppe angehören, teilt. Er hat folgenden gefunden:

Bariumhydrat und Rubidiumhydrat treiben das Ammoniak aus seinem Chlorhydrat vollständig aus; Trimethyläthylammoniumhydrat verdrängt nahezu vollständig das Ammoniak aus seinem Jodhydrat.

Man kann demnach annehmen, daß alle Basen der ersten Gruppe fast vollständig alle Basen der zweiten Gruppe aus ihren Salzen in verdünnter Lösung verdrängen. Dasselbe gilt, wie bereits gezeigt wurde, für die Säuren, und es ergibt sich demnach als Resultat: *daß die starken Säuren und Basen in wässriger Lösung eine normale Erstarrungspunktserniedrigung von etwa 40 bewirken, während die Erniedrigung durch schwache Säuren und schwache Basen abnorm ist, d. h. etwa 20 beträgt.* Es ist dabei zu bemerken, daß alle sauren und basischen Verbindungen organischer Natur mit Ausnahme der Ammoniumhydrate der zweiten Gruppe angehören.

Die Korrelation zwischen der Energie der Säuren und Basen und der durch sie bewirkten Erstarrungspunktserniedrigung des Wassers besteht nicht für alle übrigen Lösungsmittel; es giebt einige, für welche die Erniedrigung durch schwache Säuren größer ist, als durch starke; so beträgt z. B. für Essigsäure die Erniedrigung durch Schwefelsäure und Salzsäure nur etwa die Hälfte von der durch schwache Säuren, wie Benzoesäure und Phenylsäure bewirkten. Die fragliche Relation resultiert wahrscheinlich daraus, daß die energischsten Säuren und Basen zugleich diejenigen sind, welche die größte Affinität zum Wasser besitzen und sich infolgedessen bei ihrer Auflösung am meisten desaggregieren. Umgekehrt desaggregieren sich die schwachen Säuren und Basen aus demselben Grunde gar nicht, und es genügt die Annahme, daß ihre chemischen Moleküle zu zweien miteinander verbunden bleiben, um zu erklären, warum sie nur die Hälfte der normalen Erstarrungspunktserniedrigung bewirken.

In der That hat der Vf. gezeigt, daß diese Erniedrigung proportional der Zahl der physikalischen Moleküle ist, welche in einem konstanten Gewichte des Lösungsmittels enthalten sind. (C. r. 97. 941—43. [29.\*] Okt.)

W. W. J. Nicol, Die *Molekularvolume von Salzlösungen*. Der Vf. beabsichtigt, nachzuweisen, daß sich aus einer exakt durchgeführten ausgedehnten Untersuchung des Molekularvolums von Salzlösungen Schlüsse auf die Konstitution dieser Lösungen und gleichzeitig auf die Konstitution der Salze selbst machen lassen.

Die Untersuchungsmethode ist die bereits schon früher vom Vf. angewandte, nur sind die meisten der gegebenen Werte die Mittelwerte aus mehreren voneinander unabhängigen Beobachtungen. Das Molekularvolum einer Lösung wird durch die Formel:

$$\text{Mol. vol.} = \frac{x \cdot M + n \cdot 18}{\delta}$$

bezeichnet, in welcher das Molekulargewicht der Gewichtseinheit der Lösung durch ihr spez. Gewicht dividiert wird;  $M$  ist das Molekulargewicht des Salzes,  $x$  und  $n$  die Zahl der Moleküle von Salz und Wasser,  $\delta$  das spez. Gewicht. Die folgende Tabelle giebt die

Zusammenstellung der experimentell bestimmten Werte. Wasser bei 20° ist = 1 zu setzen, und sind jedesmal  $x$  Salzmoleküle auf 100H<sub>2</sub>O gerechnet.

| $x$ | Salz              | $\delta$ | Mol.-Vol. | $x$  | Salz                            | $\delta$ | Mol.-Vol. |
|-----|-------------------|----------|-----------|------|---------------------------------|----------|-----------|
| 5,0 | KCl               | 1,11445  | 1949,84   | 2,0  | NaNO <sub>3</sub>               | 1,05980  | 1858,85   |
| 4,0 | "                 | 1,09415  | 1917,84   | 1,0  | KClO <sub>3</sub>               | 1,04122  | 1846,49   |
| 2,0 | "                 | 1,04959  | 1857,12   | 1,0  | NaClO <sub>3</sub>              | 1,03844  | 1835,93   |
| 1,0 | "                 | 1,02568  | 1827,67   | 1,0  | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 1,06744  | 1840,10   |
| 0,5 | "                 | 1,01310  | 1813,54   | 0,5  | "                               | 1,03758  | 1818,76   |
| 5,0 | NaCl              | 1,10276  | 1897,42   | 1,0  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1,06744  | 1819,31   |
| 4,0 | "                 | 1,08408  | 1876,23   | 0,5  | "                               | 1,03466  | 1808,32   |
| 2,0 | "                 | 1,04393  | 1836,29   | 2,0  | KHO                             | 1,05325  | 1815,52   |
| 1,0 | "                 | 1,02255  | 1817,52   | 2,0  | NaHO                            | 1,04712  | 1795,40   |
| 0,5 | "                 | 1,01145  | 1808,54   | 0,5  | MgSO <sub>4</sub> 7aq           | 1,03201  | 1863,35   |
| 5,0 | KNO <sub>3</sub>  | 1,14888  | 2006,74   | 0,5  | FeSO <sub>4</sub> 7aq           | 1,04050  | 1863,53   |
| 4,0 | "                 | 1,12264  | 1963,53   | 0,5  | NiSO <sub>4</sub> 7aq           | 1,04296  | 1860,43   |
| 2,0 | "                 | 1,06524  | 1879,58   | 0,5  | CoSO <sub>4</sub> 7aq           | 1,04303  | 1860,30   |
| 1,0 | "                 | 1,03373  | 1839,07   | 0,5* | CuSO <sub>4</sub> 5aq           | 1,04268  | 1863,22   |
| 0,5 | "                 | 1,01730  | 1819,03   | 0,5  | ZnSO <sub>4</sub> 7aq           | 1,04367  | 1862,18   |
| 5,0 | NaNO <sub>3</sub> | 1,13813  | 1954,96   |      |                                 |          |           |

\* 101 H<sub>2</sub>O.

Die Vergleichung der Molekularvolumen der Salze mit demselben Säureradikal und verschiedenen Metallen, und mit verschiedenen Säureradikalen und demselben Metalle ergibt für die Differenzen ( $\Delta$ ):

| Formel                     | $\Delta$       | Formel                      | $\Delta$       |
|----------------------------|----------------|-----------------------------|----------------|
| (K—Na)Cl                   | 10,0 bis 10,48 | K(NO <sub>3</sub> —Cl)      | 10,98 bis 11,4 |
| (K—Na)(SO <sub>4</sub> /2) | 10,39 „ 10,44  | Na(NO <sub>3</sub> —Cl)     | 11,28 „ 11,51  |
| (K—Na)NO <sub>3</sub>      | 10,36          | K(Cl—(SO <sub>4</sub> /2))  | 8,55 „ 8,91    |
| (K—Na)ClO <sub>3</sub>     | 10,56          | Na(Cl—(SO <sub>4</sub> /2)) | 8,49 „ 9,2     |
| (K—Na)OH                   | 10,06          | K(ClO <sub>3</sub> —Cl)     | 18,82          |
|                            |                | Na(ClO <sub>3</sub> —Cl)    | 18,41          |

Es findet also stets in den in der Tabelle aufgeführten Fällen bei Lösungen eine Änderung im Molekularvolumen statt, welche nahezu konstant ist. Bei festen Körpern ist das durchaus nicht der Fall, wie ein Vergleich mit den von SCHRÖDER gegebenen Werten nachweist. Der Vf. schließt daraus, daß bei verschiedenen, in Wasser gelösten Salzen die molekularen Zwischenräume nahezu dieselbe Ausdehnung haben. Die Variationen in den obigen Werten von  $\Delta$  sind durch die verschiedene Löslichkeit der beiden Salze zu erklären. Der Zuwachs des Molekularvolumens ist am größten bei dem am wenigsten löslichen Salze. Sind die Salzlösungen hinreichend verdünnt, so werden die Werte für  $\Delta$  auch konstant sein.

Weiter untersucht dann der Vf. den Einfluß der Temperatur auf das Molekularvolumen der Salzlösungen und stellt zu dem Ende Versuche bei 20 und 40° an. Hierbei zeigt sich, daß der Zuwachs des Molekularvolumens durch Erwärmen der Konzentration der Lösung umgekehrt proportional ist. Es steht dies in Einklang mit der Theorie der Ausdehnung von Lösungen, die der Vf. früher (Beibl. 7. 567) gegeben hat, wonach die Ausdehnung das Resultat der Wärmewirkung auf die Resultierende von drei Kräften ist, Anziehung von Wasser auf Wasser, Wasser auf Salz und Salz auf Salz. Was oben von den Werten für  $\Delta$  gesagt ist, gilt zunächst streng nur für die nicht isomorphen Salze.

Schließlich läßt sich diese Art der Untersuchung auch auf organische Substanzen ausdehnen. Die folgende Tabelle giebt die mit Natriumformiat, -acetat und -butyrat angestellten Versuche:

| $x$ | Salz           | $t^{\circ}$ | $\delta$ | Mol.-Vol. | Diff. per $\text{CH}_2$ |
|-----|----------------|-------------|----------|-----------|-------------------------|
| 2,0 | Butyrate . . . | 20°         | 1,03349  | 1935,82   | 13,74                   |
| 2,0 | Acetate . . .  | 20          | 1,04380  | 1881,58   | 15,00                   |
| 2,0 | Formiate . . . | 20          | 1,04561  | 1851,58   |                         |
| 1,0 | Butyrate . . . | 20          | 1,02278  | 1867,46   | 13,70                   |
| 1,0 | Acetate . . .  | 20          | 1,02280  | 1840,05   | 14,86                   |
| 1,0 | Formiate . . . | 20          | 1,02345  | 1825,19   |                         |
| 2,0 | Butyrate . . . | 40          | 1,04173  | 1939,08   | 13,92                   |
| 2,0 | Acetate . . .  | 40          | 1,04279  | 1883,41   | 14,81                   |
| 2,0 | Formiate . . . | 40          | 1,04436  | 1853,82   |                         |
| 1,0 | Butyrate . . . | 40          | 1,02184  | 1869,18   | 14,07                   |
| 1,0 | Acetate . . .  | 40          | 1,02218  | 1841,16   | 14,72                   |
| 1,0 | Formiate . . . | 40          | 1,02276  | 1826,44   |                         |

(Philos. Mag. [5.] 16. 121—31; Beibl. 7. 737—39.)

**Berthelot und Vieille**, Über die *Explosionswelle*. Auszug aus dem neueren Werke des Vf.s.: Über die Kraft der explosiven Substanzen nach der Thermochemie. Zwei Bände. (Vergl. auch Centralbl. 1881. 596; 82. 133. 324. 580.) (Bull. Par. 40. 353—62.)

### 3. Anorganische Chemie.

**Mathieu-Plessy**, Über ein *dreibasisches Aluminiumoxalat*. Eine wässrige Lösung von Oxalsäure greift bei 200° metallisches Aluminium an und zersetzt unter gleichen Umständen auch das dreibasische Aluminiumsulfat, wobei ein dreibasisches Aluminiumoxalat,  $\text{C}_2\text{O}_3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  resultiert. (C. r. 97. 1033. [12.\*] Nov.)

**Damiano Macaluso**, Über die *freiwillige Oxydation des Quecksilbers*. Es ist eine bekannte Thatsache, daß das Quecksilber in Berührung mit Luft eine Veränderung der Oberfläche erleidet, die nach der Ansicht der einen herrührt von einer Oxydation des Quecksilbers selbst, nach anderen von der Oxydation von Spuren anderer Metalle und fremder Stoffe, welche dem Quecksilber beigemengt sind. BERTHELOT hat nun jüngst nachgewiesen, daß das Häutchen, das sich an der Oberfläche des Quecksilbers in Berührung mit Luft bildet, wirklich Quecksilberoxydul sei, so daß also hierüber kein Zweifel mehr existieren konnte, und der Vf. hat sich die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, welchen Einfluß die Feuchtigkeit der Luft auf die Oxydation des Quecksilbers ausübe, da er die Erfahrung gemacht zu haben glaubte, daß das Häutchen sich an der Oberfläche schneller bilde, wenn die Luft feucht war.

Mehrere vergleichende Experimente, die teils unter Glasglocken, teils in verschlossenen Röhren mit feuchter Luft, mit getrockneter Luft und mit bloßem ungesättigten Wasserdampf angestellt wurden, führten zu dem Ergebnisse, daß die Oxydation um so schneller in feuchter Luft vor sich ging, je größer der Feuchtigkeitsgrad derselben war, daß das Häutchen zu seiner ersten Bildung mehr Zeit erfordert, als zu seiner Erneuerung; daß aber sowohl Luft allein, als auch Feuchtigkeit allein eine Oxydation des Quecksilbers nicht erzeugen. (Atti della R. Accademia dei Lincei [3.] 7. 263; Naturf. 16. 448.)

**A. Piccini**, Über eine *neue Reihe Titanverbindungen*. Es ist bekannt, daß die Titanverbindungen von der Formel  $\text{TiX}_3$  eine große Analogie mit den entsprechenden Verbindungen des Chroms und Eisens besitzen. Hierdurch wurde der Vf. veranlaßt, die Darstellung von Fluorverbindungen des Titans zu versuchen, welche dem Sesquioxyd entsprechen, und es ist ihm gelungen, eine Kalium- und zwei Ammoniumverbindungen dieser Art zu erhalten, nämlich:  $\text{TiF}_3 \cdot 2\text{KFl}$ ,  $\text{TiF}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{Fl}$  und  $\text{TiF}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}$ .

Das Salz  $\text{TiF}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}$  kann erhalten werden, wenn man entweder eine wässrige Lösung von Titantrichlorid allmählich zu einer konzentrierten Lösung von Fluorammonium zusetzt, oder in eleganterer Weise durch Elektrolyse einer Lösung von normalem Fluortitanat in Fluorammonium. Das Salz bildet sich dann am negativen Pol. Es stellt einen violetten, krystallinischen Niederschlag dar, ist wenig löslich in Wasser, unlöslich in einer Lösung von Fluorammonium. Wenn man es zuerst mit Wasser, dann mit einer konzentrierten Lösung von Fluorammonium und zuletzt mit einer kleinen Menge von starkem Alkohol wäscht und dann, auf dem Filter ausgebreitet, der Luft aussetzt, so erleidet es eine vollständige Veränderung. Zuerst verblaßt die violette Farbe bis zu hellgelb, und nach mehreren Stunden, wenn das Salz völlig getrocknet ist, hat es eine schön

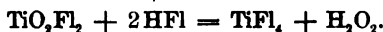
dunkelgelbe Farbe angenommen. In diesem Zustande ist es vollkommen löslich in Wasser zu einer goldgelben Flüssigkeit, welche sich indes selbst bei gewöhnlicher Temperatur bald verändert unter Entwicklung kleiner Gasblasen. Durch Abdampfen im Vakuum oder an der Luft erhält man kleine, reguläre, gelbe, durchscheinende Oktaeder von großem Glanze, mitunter gemischt mit gelben, sehr dünnen Nadeln. Es ist sehr schwer, wenn nicht unmöglich, auf mechanischem Wege diese beiden Krystallformen voneinander zu trennen; wenn man aber ihre Lösung mit überschüssigem Fluorammonium behandelt, so erhält man einen nur aus regulären Oktaedern bestehenden Niederschlag. Dieser ist unlöslich in einer Lösung von Fluorammonium, sehr leicht löslich in Wasser; die Lösung ist goldgelb. Wird sie mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so entfärbt sie Kaliumpermanganat unter Entwicklung von Sauerstoff. Mit Ammoniak giebt sie einen flockigen hellgelben Niederschlag, welcher sich leicht in verdünnter kalter Schwefelsäure zu einer rotgelben Flüssigkeit löst, welche das Kaliumpermanganat ebenfalls entfärbt, sowie dadurch entfärbt wird. Setzt man dieser rotgelben Lösung Fluorkalium zu, so scheidet sich ein Teil des Titans als  $\text{TiFl}_4 \cdot 2\text{KFl} + \text{H}_2\text{O}$  ab; die Flüssigkeit entfärbt sich. Man kann hiernach mit Sicherheit annehmen, daß die oktaedrische Verbindung Sauerstoff in dem Zustande enthält, wie das Wasserstoffsuperoxyd, was auch noch durch andere Versuche dargethan wurde. Die oktaedrischen Krystalle enthalten Titan, Fluor, Ammonium und Sauerstoff. Ihre Analyse führt zu der Formel  $\text{TiO}_2\text{Fl}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}$ . Es ist kein Zweifel, daß dieses Oxyfluorid (dessen saures Radikal vollkommen denen der normalen Oxyfluoride des Molybdäns und Wolframs entspricht) unter besonderen Bedingungen entsteht. Die Reaktion besteht wahrscheinlich darin, daß die violette Verbindung in die normale überzugehen strebt, dabei Sauerstoff absorbiert und sich nach folgender Gleichung spaltet:



Es ist sicher, daß die gelbe Substanz, welche sich durch Einwirkung der Luft bildet, eine beträchtliche Menge von normalem Fluortitanat enthält. Durch weitere Versuche wird darüber zu entscheiden sein, ob die gegebene Gleichung die richtige ist.

Diese Reihe gelber Salze läßt sich auch noch in anderer Weise erhalten. Fügt man zu einer schwefelsauren Lösung von Titansäure eine solche Menge Wasserstoffsuperoxyd, welche dem Verhältnisse  $\text{TiO}_2 : \text{H}_2\text{O}$  entspricht, so erhält man eine rotgelbe Flüssigkeit, welche auf Zusatz einer sehr geringen Menge von Wasserstoffsuperoxyd die BARRESMI'sche Reaktion giebt. Neutralisiert man nun, nachdem diese Grenze erreicht ist, die Flüssigkeit durch Ammoniak, so entsteht eine hellgelb gefärbte Lösung, aus welcher neutrales Fluorammonium ein aus mikroskopischen gelben Oktaedern bestehendes krystallinisches Pulver fällt. Diese Oktaeder sind identisch mit den nach der anderen Methode erhaltenen. Hat man bei dieser Fällung nicht genug Fluorammonium hinzugesetzt, so bleibt die Flüssigkeit noch etwas gefärbt, selbst nachdem die oktaedrischen Krystalle sich abgeschieden haben, und es setzen sich beim Abdampfen an der Luft sehr feine gelbe Nadeln ab, welche mit den nach der anderen Methode erhaltenen übereinstimmen. Diese Nadeln bestehen aus einem wasserhaltigen Oxyfluorid, welches weniger Fluorammonium enthält, als das oktaedrische Salz.

Diese Versuche, welche zur Entdeckung einer neuen Reihe von Oxyfluoriden des Titans geführt haben, bestätigen zugleich das, was der Vf. über die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf Titansäure gesagt hat; andererseits aber konnte eine Verbindung von der Formel  $\text{TiO}_2$  nicht erhalten werden. Die Reihe der Oxyfluoride, welche von ihnen bis jetzt dargestellt wurde, besitzt hier eine Lücke. Sie enthalten ein saures Radikal, entsprechend der Verbindung  $\text{TiO}_2$ , in welcher ein Sauerstoffatom durch zwei Atome Fluor ersetzt ist, genau wie bei den Fluoroxymolybdaten und Fluoroxywolframat, welche ihrerseits ein Radikal  $\text{MoO}_3$ , resp.  $\text{WO}_3$  enthalten, in dem ebenfalls ein Sauerstoffatom durch zwei Atome Fluor vertreten ist. Allein obgleich beide Arten von Verbindungen eine ähnliche Zusammensetzung haben, so ist ihre Konstitution doch eine wesentlich verschiedene. Es genügt, an die Reaktion zu erinnern, welche das oktaedrische Salz mit Kaliumpermanganat giebt, und daß dasselbe durch Fluorwasserstoffsäure entfärbt wird, indem der Sauerstoff durch Fluor Atom für Atom verdrängt wird, daß also das Doppelatom ( $\text{O}_2$ ) gleichwertig mit zwei Atomen Fluor ist:



Der Vf. glaubt, daß man durch ein weiteres Studium dieser Reaktion dahin gelangen wird, die Existenz dieser Oxyfluoride mit den gegenwärtig anerkannten Ansichten über die Grenze der Verbindungen in Übereinstimmung zu bringen. Er wird später eine ausführliche Beschreibung verschiedener Titanoxyfluoride bringen, welche dieser neuen Reihe angehören.

Er gedenkt ferner, die Reaktion der neutralen Fluoride auf andere Peroxyde, welche Kaliumpermanganat unter Entwicklung von Sauerstoff reduzieren, in Anwendung zu bringen und hofft durch diese Untersuchungen zu zeigen, daß auch für andere Elemente außer dem Titan gut charakterisierte Verbindungen existieren, welche über der Grenze liegen.

Bezüglich der Krystallgestalt entspricht die Verbindung  $\text{TiO}_2\text{F}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{F}$  der Niobverbindung  $\text{NbOF}_5 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ , welche die gleiche Anzahl von Atomen enthält. (C. r. 97. 1064—67. [12.\*] Nov.)

#### 4. Organische Chemie.

**Richard Anschütz**, Über einige Bromsubstitutionsprodukte des Äthans und Äthylens. Im Verlaufe seiner Studien über die Isomerie der Fumarsäure und der Maleinsäure war der Vf. zuerst auf die zahlreichen Widersprüche in den Angaben über gebromte Äthane aufmerksam geworden, und zwar zunächst veranlaßt durch die Angabe von BOURGOIN (Ann. Chim. Phys. [4.] 29. 378; [5.] 2. 227), er habe bei der Einwirkung von Brom auf die gewöhnliche Dibrombernsteinsäure, die bekanntlich auch durch Addition von Brom an Fumarsäure entsteht, einen bei  $54,5^\circ$  schmelzenden, bei  $206^\circ$  siedenden Körper erhalten, dem die Formel  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$  zukomme. Nach der Valenztheorie sind nur zwei isomere Substanzen von der empirischen Formel  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$  denkbar, deren Konstitution durch die Strukturformeln:



ausgedrückt wird. Es lag daher der Gedanke nahe, zu versuchen, ob man aus der Isodibrombernsteinsäure, deren Anhydrid ausschließlich entsteht bei der Addition von Brom an Maleinsäureanhydrid, durch Behandlung mit Brom das andere Tetrabromäthan zu erhalten vermöchte. Aber außer dem BOURGOIN'schen Tetrabromäthan fanden sich in der Litteratur noch zwei Tetrabromäthane beschrieben, denen ihren Gewinnungsmethoden nach ganz gut die beiden oben gegebenen Konstitutionsformeln zukommen konnten und die ihren Eigenschaften nach sicher verschieden waren von BOURGOIN's vermeintlichem Tetrabromäthan aus gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure. Ehe man sich von einer Zurückführung der beiden isomeren Dibrombernsteinsäuren auf Tetrabromäthan Aufschlüsse über die Konstitution der beiden Säuren versprechen durfte, mußten die Eigenschaften der beiden isomeren Tetrabromäthane genau bekannt sein.

Vf. wiederholte den Versuch von BOURGOIN und hat früher (Ber. Chem. Ges. 12. 2073) bereits mit hinreichender Ausführlichkeit auseinander gesetzt, daß BOURGOIN's vermeintliches Tetrabromäthan sehr wahrscheinlich nichts anderes gewesen ist als Perbromäthylen. Diese Erfahrung hatte ihn überzeugt, daß ein Heranziehen der Tetrabromäthane zur Entscheidung der Isomeriefrage der Fumarsäure und Maleinsäure auf dem von ihm beabsichtigten Wege nicht angängig ist. Dazu rückte die Oxydation der Fumarsäure und der Maleinsäure mit Kaliumpermanganat zu Traubensäure, resp. inaktiver Weinsäure (Ber. Chem. Ges. 13. 2150; 14. 713) die Isomeriefrage der beiden ersten Säuren auf ein ganz anderes Gebiet. Vf. hat nichtestoweniger seine Versuche über die beiden Tetrabromäthane fortgesetzt, und auch diejenigen gebromten Äthane und Äthylene, die als Ausgangsmaterial zur Gewinnung der Tetrabromäthane dienen, im Vorübergehen untersucht.

Der ursprüngliche Hauptzweck der vorliegenden Arbeit war es also, die zwei isomeren Tetrabromäthane scharf voneinander zu unterscheiden und sie als chemisch verschiedene Individuen zu charakterisieren. Zur Erreichung dieser Absicht schien es in erster Linie notwendig, einige physikalische Eigenschaften, den Siedepunkt und das spezifische Gewicht der Tetrabromäthane mit Sicherheit zu ermitteln. Diese Versuche sind nun zu einem vorläufigen Abschlusse gelangt. Die Abhandlung zerfällt in vier Abschnitte: I. Beschreibung einiger gebromten Äthane und Äthylene. II. Reindarstellung von Acetylen-tetrabromid. III. Die Siedepunkte der gebromten Äthane und Äthylene. IV. Die spezifischen Gewichte der gebromten Äthane und Äthylene.

Was die Nomenklatur der beschriebenen Verbindungen betrifft, so hält es Vf. für keinen Nachteil, daß der Name eines bromsubstituierten Äthans mit Hilfe des Wortes Äthylen gebildet wird, denn man ist ganz daran gewöhnt, das Wort Äthylen nicht nur für den Kohlenwasserstoff  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , sondern auch für das zweiwertige Radikal  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  zu gebrauchen. Ferner führt Vf. für das zwei- oder vierwertige Radikal  $\text{CH}_2=\text{C}-$  oder  $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-$  den dem Ausdrucke Äthyliden analog abgeleiteten Namen Acetyli-den ein.



Die in dem ersten Abschnitte beschriebenen gebromten Äthane und Äthylene sind: Äthylenbromid,  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$ ; Äthylidenbromid,  $\text{CHBr}-\text{CH}_2$ ; Vinyltribromid,  $\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$ ; Acetylentetrabromid,  $\text{CHBr}_2-\text{CHBr}_2$ ; Acetylidentetrabromid,  $\text{CBr}_2-\text{CH}_2\text{Br}$ ; Vinylbromid,  $\text{CHBr}=\text{CH}_2$ ; Acetylendibromid,  $\text{CHBr}=\text{CHBr}$ ; Acetylidendibromid,  $\text{CBr}_2-\text{CH}_2$ .

Aus den Untersuchungen dieses und der folgenden Abschnitte hat sich nun folgendes Resultat ergeben.

1. Das Dibromäthylen, an welchem DEMOLE die Umwandlung in Bromacetyl bromid durch direkte Addition von Sauerstoff beobachtete, hat die unsymmetrische Formel, es ist Acetylidendibromid.

2. Es sind zur Zeit nur zwei isomere Tetrabromäthane bekannt, die sich scharf voneinander unterscheiden in ihren physikalischen Eigenschaften; einmal in dem verschiedenen, unter dem gleichen niedrigen Drucke bestimmten Siedepunkte, dann in dem verschiedenen, bei derselben Temperatur bestimmten spezifischen Gewichte.

3. Nur unsymmetrische Halogenabkömmlinge des Äthans, Äthylens und Acetylens scheinen Polymerisationsphänomene zu zeigen.

4. Zwischen je irgend zwei gebromten Äthanen ist die Differenz der Siedepunkte dieselbe, wie zwischen den zwei entsprechenden gebromten Äthylenen.

5. Bei den isomeren gebromten Äthanen oder Äthylenen besitzt der unsymmetrische Körper ein niedrigeres spezifisches Gewicht als der symmetrische.

6. Die spezifischen Gewichte der gebromten Äthane sind kleiner als die der entsprechenden gebromten Äthylene. (LIBB. Ann. 221. 133—57.)

**H. Anthoine**, Über einige Anhydride und gemischte Anhydride der Essigsäure und der Chloressigsäuren. Versucht man die Methode von GERHARDT auf die Darstellung der Anhydride der gechlorten Essigsäuren und der gemischten Anhydride derselben Säuren anzuwenden, läßt man z. B. ein Säurechlorid direkt auf ein alkalisches Chloracetat einwirken, so ist die Reaktion sehr heftig unter Entwicklung von Wärme, so daß sich die Substanz bald völlig verkohlt. Das Produkt destilliert rasch unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure. Analysiert man das Destillat, so findet man, daß es ein Gemenge nach wechselnden Verhältnissen ist, welches nur wenig Anhydrid enthält, da dieses durch das bei der Zerstörung der Substanz entstehende Wasser größtenteils in Säure umgewandelt ist. Andererseits hat GERHARDT gezeigt, daß durch dauernden Einfluss von Wärme die gemischten Anhydride sich in ein Gemenge von zwei Anhydriden verwandeln, welche den beiden Säuren entsprechen, die zu ihrer Darstellung gedient haben. Die Erwärmung muß demnach so gering wie möglich sein, wenn man beabsichtigt, Verbindungen dieser Art auf dem genannten Wege darzustellen.

Auf grund dieser Erwägungen hat Vf. versucht, das GERHARDT'sche Verfahren entsprechend zu modifizieren. Vor allen Dingen wurde das Gefäß, in welchem sich die Reaktion vollzieht, gut abgekühlt; dann destilliert man nicht über freiem Feuer, sondern in einem Ölbad; indessen auch hierbei trat immer eine mehr oder weniger vollständige Zerstörung des Anhydrids ein. Bessere Resultate wurden erhalten, indem man die bei der Reaktion entwickelte Wärme durch eine unwirksame Substanz absorbieren ließ. Er benutzte hierzu absolut reinen und trocknen Äther. In der Regel wurde in der folgenden Weise gearbeitet.

Man verteilte das Salz in einer hinreichenden Menge Äther, um einen flüssigen Brei zu erhalten. Dieser wurde in einen mit Rückfluszkühler versehenen Ballon gebracht. Dann setzte man allmählich Phosphoroxychlorid oder das Säurechlorid aus einem mit Hahn versehenen Kugelrohre hinzu.

Der größte Teil der entwickelten Wärme wird zur Verflüchtigung des Äthers absorbiert. Sobald sich die Reaktion beruhigt hatte, brachte man sie durch Eintauchen des Ballons in ein Wasserbad, bei der Siedetemperatur des Äthers zu Ende. Letzterer wurde sodann durch Destillation aus dem Wasserbade beseitigt, und endlich isolierte man das Anhydrid durch Destillation im Vakuum. In dieser Weise wurden folgende Verbindungen dargestellt.

**Dichloracetanhydrid**,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$ . Dasselbe wurde auf zwei verschiedene Arten erhalten: 1. Durch Einwirkung von Dichloracetylchlorid auf Kaliumdichloracetat, welches zuvor bei  $100^\circ$  getrocknet worden war; 2. durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf dasselbe Salz. Das Anhydrid ist eine farblose, wenig bewegliche Flüssigkeit von weniger starkem Geruche, als die Dichloressigsäure; spez. Gewicht 1,574 bei  $24^\circ$ ; Siedepunkt  $130^\circ$  bei 110 mm Druck; bei gewöhnlichem Drucke siedet es zwischen  $214-216^\circ$ , verändert sich aber rasch. In eiskaltem Wasser sinkt es zu Boden und löst sich darin schwer. Es wirkt sehr ätzend, wie alle anderen nachfolgenden Anhydride.

**Trichloracetyl(anhydrid)**,  $\text{C}_2\text{Cl}_6\text{O}_2$ . Diese Verbindung ist zuerst von BUCKNEY und THOMSON, später von CLERMONT dargestellt. Vf. bereitete sie nach einer neuen Methode,

indem er Trichloracetylchlorid auf trocknes Natriumtrichloracetat einwirken liefs. Dieses Anhydrid ist flüssig, siedet bei 140° (110 mm), resp. 222—224° (gewöhnlicher Druck). Bei letzterer Temperatur zersetzt es sich; spez. Gewicht 1,6908 bei 20°.

*Gemischtes Acetylmonochloracetylanhydrid*,  $C_6H_5ClO_2$ , wird durch Einwirkung von Monochloracetylchlorid auf Natriumacetat bei Gegenwart von Äther erhalten, die Reaktion ist sehr energisch, es ist flüssig, leicht beweglich, farblos, siedet bei 120° (110 mm), resp. bei 168—170° (bei gewöhnlichem Drucke), wobei es sich rasch verändert; spez. Gew. 1,201 bei 21°.

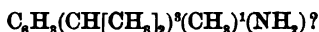
*Gemischtes Acetyldichloracetylanhydrid*,  $C_6H_4Cl_2O_2$ , entsteht durch Einwirkung von Dichloracetylchlorid auf Natriumacetat bei Gegenwart von Äther, wobei viel Wärme entwickelt wird. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, Siedep. 125—130° (110 mm), resp. 174—176° (bei gewöhnlichem Drucke). Beim Erwärmen verhält es sich wie die vorhergehenden.

*Gemischtes Acetyltrichloracetylanhydrid*,  $C_6H_3Cl_3O_2$ . Die Darstellung desselben gelingt durch Einwirkung von Trichloracetylchlorid auf Natriumacetat, weil die Reaktion noch viel energischer ist, als gewöhnlich, und eine Zerstörung der Substanz, selbst bei Gegenwart von Äther, bewirkt. Besseren Erfolg hatte der Vf., als er die Reaktion umkehrte, d. h. Acetylchlorid auf Natriumtrichloracetat, welches in Äther verteilt war, einwirken liefs. Das Anhydrid ist eine farblose Flüssigkeit; Siedep. 130° (110 mm), resp. 182° (bei gewöhnlichem Drucke). Wie alle vorhergehenden Anhydride wird es beim Erwärmen gefärbt und rasch zersetzt; spez. Gewicht 1,530 bei 20°.

Monochloracetylanhydrid konnte nach diesen Methoden nicht dargestellt werden, da die alkalischen Monochloracetate sich schon bei Temperaturen zersetzen, die unterhalb derjenigen liegen, welche man zum Trocknen braucht. Was die gemischten Monochloracetyldichloracetyl- und Dichloracetyltrichloracetylanhydride betrifft, so war es nicht möglich, diese in reinem Zustande zu erhalten. Die Analysen der Produkte ergaben stets Zahlen, die nur Gemengen entsprechen. (Journ. Pharm. Chim. [5.] 8. 417—20.)

**E. Mulder**, Über die *Eigenschaften der Normalcyanursäure*. 4. Teil. (Vergl. 82. 219.) (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas. 2. 133—54.)

**Werner Kelbe und Constantin Warth**, Über das *m*-Isocymidin. Diese Verbindung wurde aus dem *m*-Isocymol gewonnen, welches in der gereinigten Harzessenz enthalten ist (80. 515; 82. 8). Es wurde zuerst durch Behandlung mit Salpetersäure in Nitro-*m*-Isocymol, und dieses dann durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Amido-*m*-Isocymol oder *m*-Isocymidin:



umgewandelt. Letzteres stellt im reinen Zustande ein gelbliches, stark lichtbrechendes Öl von eigentümlichem, an den des Anilins erinnernden Geruch dar, es siedet unzersetzt zwischen 232 und 233°; in Berührung mit Luft färbt es sich nach einiger Zeit dunkler. Es ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroleumäther und Benzol. Folgende Derivate wurden dargestellt:

Das Platindoppelchlorid, das schwefelsaure und oxalsaure Salz;

Acet-*m*-Isocymimid,  $CH_3CO.NH.C_{10}H_{11}$

Benzoyl-*m*-Isocymimid,  $C_6H_5CO.NH.C_{10}H_{11}$

Nitrobenzoyl-*m*-Isocymimid,  $C_6H_5CO.NH.C_{10}H_{11}.NO_2$

Phthal-*m*-Isocymimid,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} N.C_{10}H_{11}$

Nitrophthal-*m*-Isocymimid,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} N.C_{10}H_{11}.NO_2$

*m*-Isocyminylcarbylamin,  $C_{10}H_{11}.NC$ .

Außerdem folgende substituierte Harnstoffe:

*m*-Isocyminylharnstoff,  $NH_2-CO-NH.C_{10}H_{11}$

Di-*m*-Isocyminylharnstoff,  $CO(NH.C_{10}H_{11})_2$

*m*-Isocyminylurethan,  $C_2H_5O.CO.NH.C_{10}H_{11}$

Di-*m*-Isocyminylthioharnstoff,  $CS(NH.C_{10}H_{11})_2$

*m*-Isocyminyläthylthioharnstoff,  $C_2H_5NH.CS.NH.C_{10}H_{11}$

*m*-Isocyminyläthylguanidin,  $C_2H_5NH.C(NH)NH.C_{10}H_{11}$

Tribenzoyl-*m*-Isocyminyläthylguanidin,  $C_6H_5.CO.NC < \begin{smallmatrix} N(CO.C_6H_5).C_{10}H_{11} \\ N(CO.C_6H_5).C_2H_5 \end{smallmatrix}$

Nitro-*m*-Isocymidin,  $C_{10}H_{11}.NH_2.NO_2$

*m*-Isocymidinsulfosäure,  $C_{10}H_{11}.NH_2.SO_3H$

und deren Salze. (LIEB. Ann. 221. 157—78.)

A. C. Oudemans jun., Über die *Rhizopogonsäure*. Vor einigen Jahren veröffentlichte HARTSEN (Neue chemische Untersuchungen, Nordhausen 1875) eine Broschüre, in welcher er von einer krystallinischen Substanz berichtete, die er aus einem im südlichen Frankreich ziemlich häufig vorkommenden Pilze extrahiert und mit dem Namen *Rhizopogonin* bezeichnet hatte. Nach dem Tode HARTSEN's erhielt der Vf. von dem Bruder desselben, J. HARTSEN, eine Flasche zugesandt, welche sich unter seinen nachgelassenen wissenschaftlichen Objekten befand. Diese enthielt eine krystallinische Substanz und trug die Inschrift „*Rhizopogonine* (à purifier) extraite du fonge *Rhizopogon provençal*.“ Wahrscheinlich ist diese Substanz identisch mit der, welche HARTSEN aus *Rhizopogon rubescens* gewonnen hat. Der Vf. entschloß sich deshalb zu einer Untersuchung derselben, so weit dies bei dem geringen Vorrat an Material (etwa 3 g) möglich war. Über die Abstammung und Bereitung des *Rhizopogonins* macht HARTSEN in der obengenannten Schrift folgende Angaben.

*Rhizopogon rubescens* (Gasteromycetes) ist ein Pilz, welcher sich während der herbstlichen Regenzeit in der Umgegend von Cannes, Nizza etc. in Wäldern entwickelt, welche mit *Pinus halepensis* bestanden sind. Er wächst nur halb aus der Erde und wird im südlichen Frankreich wilde Trüffel genannt. Behufs der Extraktion der neuen Substanz wird der zerschnittene Pilz in Alkohol maceriert, um alles Wasser zu entfernen, dann ausgepresst und der Rückstand 48 Stunden lang mit Äther extrahiert. Man preßt von neuem aus und destilliert, bis der Äther übergegangen ist und nur noch Alkohol zurückbleibt. Beim Abkühlen scheiden sich krystallinische Nadeln aus, welche an der Luft zinnoberrot werden. Zur Reinigung werden diese zwischen Fließpapier abgepresst, in Alkohol gelöst und dieser langsam verdunstet gelassen.

Obgleich die dem Vf. übergebenen Krystalle das Aussehen eines reinen Körpers besaßen, so wurden sie doch noch zweimal aus starkem Alkohol umkrystallisiert. Durch Abkühlen der warm gesättigten Lösung erhielt man prächtig rote Nadeln, welche in feuchtem Zustande das Aussehen des Alizarins besitzen, aber im trocknen Zustande dasselbe verlieren und orangerot werden. Die Substanz ist vollkommen unlöslich in Wasser; ebenso wie die Polyporsäure von STAHLSCHEIDT giebt das *Rhizopogonin*, wenn es als Salz in kleinster Menge in Wasser gelöst wird, auf Zusatz einer Säure einen starken braunen Niederschlag, welcher wegen seiner äußersten Feinheit in Form einer Wolke erscheint. In Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und siedendem Alkohol ist die Substanz löslich, in kaltem Alkohol dagegen nur in geringer Menge (etwa 1:50). In Alkalien löst es sich leicht mit sehr intensiver Violettfärbung ähnlich wie das Alizarin. Dasselbe zeigt sich beim Auflösen in alkalischen Carbonaten, wobei Kohlensäure abgeschieden wird. Die Substanz besitzt im allgemeinen den Charakter einer Säure, weshalb der Vf. dafür den Namen *Rhizopogonsäure* vorschlägt.

Die *Rhizopogonsäure* enthält kein Krystallwasser und schmilzt bei 127° zu einer braunroten Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer harzigen Masse erstarrt, die hier und da Spuren von Krystallisation zeigt. Bei allmählich stärkerem Erhitzen zersetzt sie sich unter Ausstoßung riechender, schwach saurer Dämpfe und hinterläßt zuletzt eine relativ große Menge schwer verbrennlicher Kohle. Die Analyse ergab im Mittel 76,2 C und 8,5 H. Diese Zahlen passen mit mehreren Formeln, z. B. mit  $n(C_{14}H_{18}O_2)$  und  $n(C_{10}H_{14}O_4)$ . Die letztere stimmt am besten mit den analytischen Resultaten überein.

Die *Rhizopogonsäure* verbindet sich leicht mit Alkalien und zersetzt bei Siedehitze Lösungen von alkalischen Carbonaten; die hierbei entstehenden Verbindungen sind indessen nicht sehr beständig und zersetzen sich, wenn man ihre wässrige oder alkoholische Lösung erhitzt, unter Abscheidung von *Rhizopogonsäure*. Ammoniak löst die Säure, aber das entstehende Salz verliert beim Abdampfen der Lösung an der Luft das Ammoniak vollständig, so daß zuletzt nur reine Säure übrigbleibt.

In folgender Weise gelang es, ein reines Kali- und Natronsalz herzustellen. Die *Rhizopogonsäure* wurde in einer überschüssigen Lösung von alkalischem Carbonat gelöst und nach Zusatz von etwas Alkohol langsam im Wasserbade eingedunstet. Sobald die Lösung eine gewisse Konzentration angenommen hatte, schieden sich an der Oberfläche mikroskopische Krystalle des Alkalisalzes aus, welche unlöslich in der überschüssigen Carbonatlösung waren. Beim Abkühlen der Flüssigkeit schied sich daraus eine verworrene krystallinische Masse von dunkel violetter Färbung aus, die unter dem Mikroskop wie ein Netz sehr feiner verzweigter Krystalle erschien. Man wusch diese Krystallmasse auf einem Trichter mit wenig Wasser, wobei die ersten ablaufenden Tropfen ziemlich dunkel gefärbt waren; in dem Maße aber, als das überschüssige Alkalisalz durch Wasser verdrängt wurde, lief eine immer weniger gefärbte Flüssigkeit ab, und sobald diese aufgehört hatte, auf rotes Lackmus zu reagieren, erschien das Waschwasser vollständig farblos. Dieses Salz verliert bei 120° kein Krystallwasser und enthält 7,6 p. c. Kalium (als Sulfat bestimmt). Die Formel  $C_{28}H_{36}KO_4$ , welche in anbetracht der bei der Analyse der

freien Säure erhaltenen Resultate nicht unwahrscheinlich ist, verlangt 8,4 p. c. Die Differenz erklärt sich vielleicht daraus, daß durch das Wasser eine kleine Menge Alkali verdrängt wird.

Außer diesem Salze hat der Vf. noch andere Kalisalze durch Einwirkung von Kali auf alkoholische Lösungen der Säure dargestellt. Diese enthielten 9,9, 23,5, 35,7 und selbst 37,0 p. c. Kali. Einige derselben besaßen Krystallwasser; das Salz mit 9,9 p. c. enthielt sogar 43,5 p. c. Wasser. Diese abweichenden Resultate sind ein Beweis für die außerordentliche Unbeständigkeit der Säure; sie zeigen zu gleicher Zeit, daß man durch die Analyse allein nicht zur Feststellung einer Molekularformel gelangen kann. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 2. 155—59.)

**S. Hoogewerff und W. A. Van Dorp**, Über die *Oxydation des Strychnins durch Kaliumpermanganat*. Vor kurzem hat HANRIOT (S. 538) eine Säure beschrieben, welche er bei der Oxydation des Strychnins durch Kaliumpermanganat erhalten hat. Die Vff. sind seit einiger Zeit mit demselben Gegenstande beschäftigt. Das Strychnin wurde bei ihren Versuchen in verdünnter Salpetersäure gelöst; dann versetzte man die Lösung mit Kali, bis ein Niederschlag sich zu bilden begann. Während der Oxydation befand sich die Flüssigkeit in einem Ballon, der in siedendem Wasser stand. Auf 1 g Strychnin wurden ungefähr 8 g in Wasser gelöstes Permanganat gebraucht.

Nach der Filtration und Konzentration der alkalischen Lösung im Wasserbade wurde durch Zusatz von überschüssiger Salpetersäure eine harzige Substanz gefällt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Kali neutralisiert und gab nach Zusatz von Silbernitrat ein Silbersalz. Dieses ist in kaltem Wasser mäßig löslich und liefert nach dem Zersetzen durch Schwefelwasserstoff eine Säure, welche man durch Auflösen in Natriumcarbonat, Filtrieren und Zersetzen mit Salzsäure reinigte. Um die letzten Spuren von Unreinigkeit zu beseitigen, wurde die Säure noch einmal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Sie bildete dann feine Nadeln, welche Krystallwasser enthielten; Schmelzpunkt 194—195°. In Alkohol löst sich die Säure leicht, ebenso in Äther und, obgleich etwas weniger leicht in Benzin. Bei 100—110° getrocknet, gab sie bei der Analyse 52,3 p. c. Kohlenstoff, 3,7 p. c. Wasserstoff und 6,8 p. c. Stickstoff.

Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, die Säure in genügender Menge zu erhalten. Das Strychnin zersetzt sich nämlich unter den angegebenen Versuchsbedingungen unter Entwicklung beträchtlicher Mengen Ammoniak und Kohlensäure, sowie unter Bildung von Oxalsäure. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas 2. 179—80.)

### Kleine Mitteilungen.

**Erfahrungen in der galvanischen Vernickelung**, von G. LANGBEIN. Das Nickelbad zur weissen und soliden galvanischen Vernickelung muß unbedingt neutral sein, soll also die Farbe des blauen Lackmuspapieres wie auch des roten nicht verändern. Häufig löst sich von den Anoden nicht die ganz gleich Menge Nickel, welche dem Bade durch die vernickelten Gegenstände entzogen wird; es wird in diesem Falle sauer, und man hat dann dem Bade so lange Salmiakgeist in kleinen Portionen zuzugeben, bis ein neues Stückchen blaues Lackmuspapier nicht mehr geröthet wird. Unter Umständen kann jedoch das Bad auch alkalisch werden, und es würde dann die Vernickelung etwas dunkler ausfallen, wenn man nicht die Alkalität beseitigte; dies geschieht durch Zusatz kleiner Mengen verdünnter Schwefelsäure oder Lösungen von Zitronen- oder Weinsäure, bis der Neutralitätspunkt erreicht ist, also weder blaues Lackmuspapier geröthet, noch rotes gebläut wird. Die Bäder sollen mindestens eine Temperatur von 15° C. haben; niedrige Temperaturen beeinträchtigen das gute Resultat.

Der elektrische Strom darf nicht zu stark genommen werden, da sich sonst der Nickelniederschlag entweder abblättert oder bräunlich und rauh ausfällt. Um eine tadellose Vernickelung zu erzielen, muß der Strom derart reguliert werden, daß die zu vernickelnden Gegenstände in 2 bis 4 Minuten deutlich mit Nickel überzogen erscheinen, jedoch ohne daß von denselben (als Kathoden) aus eine heftige Entwicklung von Gasbläschen bemerkbar sein darf. Zeigt sich nach 2 bis 3 Minuten kein Niederschlag auf den Waren, so ist der Strom zu schwach und muß durch Verminderung der Oberfläche der zu vernickelnden Waren (also Einhängen einer geringeren Anzahl Gegenstände), genügend große Anodenfläche vorausgesetzt, oder durch Anwendung größerer und vermehrter Elemente verstärkt werden. Tritt dagegen ein heftiges Aufsprudeln von Gasblasen an den Kathoden ein, so ist der Strom zu stark und durch Einhängen von mehr Waren in das Bad oder Vergrößerung des Abstandes der Anoden von den Waren oder durch Verminderung der Anzahl der Elemente abzuschwächen.

Zur Vernickelung genügen meistens 2 bis 4 mittelgroße Bunsenelemente. Um den Strom von vornherein in annähernd richtiger Stärke wirken zu lassen, hänge man soviel Waren in das Bad, daß deren Gesamtoberfläche ungefähr der Summe der wirksamen Zinkflächen der Elemente gleich ist. Handelt es sich um Herstellung einer sehr starken Vernickelung, so empfiehlt es sich, die Gegenstände 20 bis 30 Minuten bei sehr schwachem Strome zu vernickeln, dann mit einer Zirkularkratzbürste aus mittelhartem Stahldrahte zu bearbeiten und schließlich bei richtig regulierter Stromstärke so lange weiter zu vernickeln, bis der Niederschlag ein etwas mattes hellgräues Aussehen zeigt. Wenn nach dem Einhängen der Waren in das Bad diese sich nach 2 bis 3 Minuten nur teilweise vernickelt zeigen, so ist die Anordnung der Anoden zu korrigieren. Da der Niederschlag sich auf den den Anoden zugekehrten Flächen der zu vernickelnden Waren am schnellsten erzeugt, so folgt daraus von selbst, daß die Anordnung der Anoden eine solche sein muß, daß allen Seiten des Gegenstandes, der vernickelt werden soll, Anoden gegenüberhängen. Soll beispielsweise nur eine Seite einer Stereotypplatte vernickelt werden, so genügt es vollständig, dieser Seite eine Anode von gleicher Größe in einer Entfernung von 10 bis 15 cm gegenüber zu hängen; soll die Platte aber auch auf der Rückseite ebenso stark vernickelt werden, wie auf der Druckseite, so muß man auch der Rückseite gegenüber eine Anode ins Bad bringen. Bei Vernickelung großer runder Gegenstände ist es geboten, die Anoden rings um dieselben herum zu hängen; man wird dann den Niederschlag sich auf allen Seiten gleichzeitig bilden sehen. Sind Gegenstände zu vernickeln, welche größere Vertiefungen haben, so sind diese der Anode zuzukehren, und die Entfernung der Anode von der Ware zu vergrößern, und zwar um so mehr, je tiefer und enger die Höhlungen sind. Über die ins Bad zu hängende Anodenfläche ist als Regel zu beachten, daß dieselbe ungefähr gleich sein soll der Summe der Oberflächen der im Bade hängenden Waren.

Die Qualität der Nickelanoden ist auf die Güte der Vernickelung sowohl als auch auf die Dauerhaftigkeit des Bades von großem Einflusse. Am besten haben sich Anoden aus reinstem Walzblech bewährt. Diese 1 bis 2 mm starken Nickelblech-Anoden haben außer ihrer Reinheit den Vorzug des geringeren Gewichtes gegenüber den gegossenen Anoden von gleicher Oberfläche, so daß die Anschaffungskosten einer gleich großen Anodenfläche bei den gewalsten drei- bis viermal geringer sind, als bei den gegossenen Platten. Diese letzteren haben ferner den Nachteil, daß sie, wenn man dieselben ganz im Bade untertauchen läßt, durch den Auflösungsprozeß brüchig und mürbe werden und dann infolge ihrer Schwere da, wo sie am Platindraht aufgehängt sind, ausreißen und zu Boden fallen; läßt man sie aber nicht untertauchen — und dies ist geboten, wenn man zum Aufhängen Kupferdraht benutzt, der anderenfalls sich lösen und das Bad kupferhaltig machen würde — so wird die Anode nicht vollständig ausgenutzt.

Die Behandlung der zu vernickelnden Waaren betreffend, so geschieht, wenn Gegenstände vernickelt werden sollen, welche nicht poliert, also gewissermaßen roh sind, die Entfettung und darauf folgende Entfernung der Oxydschicht, des Anlaufes, nach den allgemein bekannten Methoden; dieselben gelten gleichzeitig für die Gegenstände, welche verkupfert, vermessingt, versilbert, vergoldet werden sollen. Zur Entfettung aller Metalle kann man eine heiße Lösung von 1 Thl. Ätzkali oder Ätznatron in 10 Thln. Wasser anwenden; Gegenstände, welche einer Erwärmung nicht ausgesetzt sein dürfen, z. B. feine Schneidinstrumente, entfettet man durch Bürsten mit Kalkmilch, welche man aus 1 Thle. gebrannten Kalk und 8 Thln. Wasser bereitet, oder auch durch öfteres Abwaschen mit Benzol. Die Entfettung ist erst dann vollständig, wenn die so behandelten Gegenstände nach dem Abwaschen im Wasser gleichmäßig befeuchtet erscheinen; anderenfalls ist die Operation zu wiederholen. Um nun die Metalle vom Anlauf zu befreien, verfährt man je nach dem verschiedenen Verhalten der Metalle verschieden. Eisen und Stahl werden am besten einige Minuten mit einer Beize aus 1 Thle. Schwefelsäure von 66° B. und 10 bis 15 Thln. Wasser behandelt und nach dem Abwaschen mit Wasser, sofern sie ganz rostfrei sind, direkt vernickelt. Sind dagegen kleine Rostflecke bemerkbar, so müssen diese durch sorgfältiges Scheuern mit feinstem Sande oder Bimsstein entfernt werden. (Neueste Erfind. u. Erfahr.; Pol. Not. 38. 277—80.)

**Zur Prüfung des Bienenwachses, von Baron HÜBL.** Hierzu ist besonders die von F. BECKER in Vorschlag gebrachte Verseifungsmethode von Wert, weil sie leicht und rasch durchführbar ist und einen weitgehenden Schluß auf die chemische Zusammensetzung des Untersuchungsobjectes gestattet.

Sie ist bekanntlich der KOETTSTORFER'schen Butterprüfung (79. 366 u. 585) nachgebildet und beruht darauf, daß die zum Verseifen von 1 g Substanz notwendige Menge Kaliumhydrat bei den verschiedenen Wachsorten und Surrogaten eine wesentlich verschiedene ist. BECKER giebt für 1 g Bienenwachs die Verseifungszahlen 97 bis 107, d. h. 1 g Wachs benötigt 97 bis 107 mg Kaliumhydrat zur vollständigen Verseifung. Der Vf. hat in dem Artillerie-Laboratorium des Wiener Arsensals diese Probe einer eingehenden Prüfung und weiteren Ausbildung unterworfen, deren Resultate Gegenstand der folgenden Mitteilung sind.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß durch entsprechende Wahl verschiedener wachsartiger Stoffe, deren Verseifungszahlen unter und über obige Werte fallen, es leicht gelingen muß, Gemische herzustellen, welche ebenfalls die Zahl 97 bis 107 geben, somit bei dieser Probe als reines Bienenwachs erscheinen könnten. Ganz anders jedoch gestalten sich die Verhältnisse, wenn man nicht nur die Gesamtmenge des zum Verseifen nötigen Ätzkalis bestimmt, sondern auch die zur Absättigung der freien Säure (Kerotinsäure) erforderliche Menge Alkali ermittelt. Man erhält auf diese Weise zwei Zahlen: die eine stellt die Menge der freien Säure (Säurezahl), die zweite die Menge des verseiften Äthers — Palmitinsäure-Myricyläther — dar (Ätherzahl). Bei den nun von diesem Gesichtspunkte aus geleiteten Untersuchungen von etwa 20 verschiedenen gelben Wachsorten, welche teils aus dem Handel stammen, teils im Laboratorium aus natürlichen Waben gewonnen wurden, zeigte sich das Verhältnis beider Zahlen beinahe konstant 1:3,70. Wenn auch die Zahl der Versuche eine beschränkte zu nennen ist, und die Wachsgattungen nahezu gleicher Abkunft sind (durchaus österreichische Produkte von Schlesien, Mähren, Ungarn u. dgl.), um die erhaltenen Zahlen als unumstößlich aufzustellen, so dürfen dieselben doch immerhin als vorläufig brauchbare Versuchsergebnisse zu betrachten sein.

Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß etwa 3 bis 4 g Substanz mit ungefähr 20 ccm neutralem 95 p. c. Alkohol übergossen, bis zum Schmelzen des Waxes erwärmt und bei Anwendung von Phenolphthalein, unter oftmaligem Schütteln und wenn nötig Erwärmen, mit alkoholischer Kalilauge bis zur bleibenden sehr schwachen Rotfärbung titriert wurde. Sodann ließ man 20 ccm Kalilauge zufließen, verseifte auf dem Wasserbade und bestimmte mit Salzsäure das nicht gebundene Ätzkali. Der Alkohol muß vor seiner Verwendung unbedingt auf seine Reaktion geprüft, erforderlichenfalls unter Zuhilfenahme von Phenolphthalein vorsichtig neutralisiert werden, da sonst bedeutende Fehler unvermeidlich sind. Kalilauge und Salzsäure waren etwa halbnormal; die erste Titrierung muß wegen der geringen benötigten Menge Lauge mittels einer kleinen, in 0,05 ccm geteilten Bürette durchgeführt werden. Die Verseifung und Rücktitrierung fand nach den Angaben BECKER's, jedoch in einem Kölbchen ohne Quecksilberverschluss statt und wurde dasselbe so stark erwärmt, daß der Inhalt im Zustande des ruhigen Siedens verblieb. Die Verseifung ist in etwa 45 Minuten durchgeführt.

Zur Absättigung der in 1 g Wachs vorhandenen Säure sind 19 bis 21 mg KOH erforderlich, während die weitere Verseifung des Äthers 73 bis 76 mg KOH bedarf. Die gewöhnlichen Werte sind 20 und 75 mg. Hierbei kommen fast immer die niedrigeren und höheren Zahlen gemeinschaftlich vor, so daß das gegenseitige Verhältnis der Säure- und Ätherzahl zwischen 1:3,6 und 1:3,8 schwankt. Zur vollständigen Verseifung sind somit für 1 g Wachs 92 bis 97 mg KOH nötig.

Warum diese Zahlen mit den von F. BECKER angegebenen Werten nicht vollständig stimmen, kann vorläufig nicht erklärt werden; vielleicht ist der schon erwähnte Umstand, daß nur inländische Produkte verwendet wurden, die Ursache. Ein weiterer Grund für die erwähnte Nichtübereinstimmung könnte darin gesucht werden, daß Wachs, welches nicht durch Umschmelzen über Wasser gereinigt wurde, häufig — wahrscheinlich infolge von in Säuerung übergegangenen Honigresten — auf feuchtes Lackmuspapier sauer reagiert.

Würde das gelbe Bienenwachs nur aus Kerotinsäure und Palmitinsäure-Myricyläther bestehen, so wäre bei annähernder Einhaltung der Verhältniszahl nur eine Verseifungszahl von 90 bis 91 zu erreichen. Es müssen daher in jedem gelben Bienenwachs noch andere Ätzkali bindende Stoffe vorhanden sein. Außerdem kommen aber im natürlichen Wachs auch neutrale Substanzen vor, und zwar hauptsächlich in jenen Produkten, die aus alten, sehr dunkelgefärbten Waben gewonnen werden. Derartige Wachsorten zeichnen sich durch eine dunkelgelbe Farbe, niederes spezifisches Gewicht (unter 0,960) und geringes Sättigungsvermögen (93) aus. Wachs hingegen, aus jungen, weißen Waben gewonnen, besitzt eine sehr helle Farbe, hohe Dichte und erfordert eine größere Menge KOH (96) zur Verseifung. Die Verhältniszahl bleibt jedoch in beiden Fällen fast dieselbe, woraus zu schließen ist, daß hier Verunreinigungen meist inaktiver Natur vorliegen.

Über den weiteren Zusammenhang zwischen physikalischen Eigenschaften überhaupt und der durch Titrierung ermittelten Zusammensetzung werden weitere Versuche gemacht, um zu entscheiden, ob hierin nicht vielleicht eine weitere wertvolle Kontrolle für die Echtheit des Wachses liegt. Aus diesen Versuchen mit den Bienenwachsurrogaten kann ohne Zweifel geschlossen werden, daß ihre Zahlenwerte sich sehr bedeutend von den oben angeführten unterscheiden, wie folgende Durchschnittszahlen zeigen:

|                    | Säurezahl | Ätherzahl | Verseifungsz. | Verhältnisz. |
|--------------------|-----------|-----------|---------------|--------------|
| Japanwachs*        | 20        | 200       | 220           | 10           |
| Karnaubawachs      | 4         | 75        | 79            | 19           |
| Unschlitt          | 4         | 176       | 180           | 44           |
| Stearinsäure       | 195       | 0         | 195           | 0:195        |
| Harz               | 110       | 1,6       | 112           | 0,015        |
| Neutrale Stoffe    | 0         | 0         | 0             | 0            |
| Paraffin           |           |           |               |              |
| Ceresin            |           |           |               |              |
| Gelbes Bienenwachs | 20        | 75        | 95            | 3,75         |

Man hat daher bei Untersuchung des gelben Bienenwachses nach dieser Methode folgende Betrachtung anzustellen:

1) Erhält man Zahlen, welche zwischen den Grenzen liegen: 19 bis 21, 70 bis 76, 92 bis 97 bezieh. 3,6 bis 3,8, so hat man es, vorausgesetzt, daß auch die physikalischen Eigenschaften entsprechen, mit reinem unverfälschtem Bienenwachs zu thun. — 2) Liegt die Verseifungszahl unter 92, und ist dabei die Verhältniszahl die richtige, so ist ein inaktiver Körper (z. B. Paraffin) beigemischt. Ein Bienenwachs des Handels gab folgende Zahlen: 18,0, 66,5, 85,0, bez. 3,69, aus welchen mit voller Sicherheit auf einen etwa 10 p. c. Cerinszusatz geschlossen werden kann. — 3) Erscheint die Verhältniszahl größer als 3,8, so ist ein Zusatz von Japan-, Karnaubawachs oder Unschlitt höchstwahrscheinlich. Ist dabei die Säurezahl gedrückt, so dürfte Japanwachs ausgeschlossen sein; es ist dann Karnaubawachs oder Unschlitt vorhanden, was sich aus der Ätherzahl mit ziemlicher Sicherheit erkennen läßt. — 4) Ist schließlich die Verhältniszahl kleiner als 3,6, so muß Stearinsäure oder Harzzusatz angenommen werden.

Endlich ist es klar, daß auch auf den gleichzeitigen Zusatz eines inaktiven und aktiven Stoffes durch Betrachtung und Vergleichung der Zahlen geschlossen werden kann.

Da, wie schon erwähnt, die angeführten Zahlen das Ergebnis nur weniger Versuche vorführen, so müssen dieselben vorläufig mit einiger Vorsicht aufgenommen werden, bis durch eine größere Reihe von Bestimmungen vollkommen verlässliche Werte festgestellt sind. Dann wird es sich zeigen, welche Grenzwankungen zu berücksichtigen kommen, und mit welcher Wahrscheinlichkeit auf die Menge eines fremden Zusatzes geschlossen werden kann. Über diese Versuche, sowie über den Zusammenhang mit den physikalischen Eigenschaften werden seinerzeit die weiteren Angaben folgen; vorläufig sollen durch diese Mitteilungen nur die bisherigen Erfahrungen dargelegt werden, da dieselben bei Prüfung und Beurteilung von Handelswachsorten immerhin Anhaltspunkte bieten. (Pol. Journ. 249. 338—342.)

**Über eine Ursache der Differenzen bei der Untersuchung von Superphosphaten**, von M. MÄRCKER. Die den Versuchstationen und analytischen Laboratorien seitens der Fabrikanten, Händler und Landwirte zur Untersuchung zugehenden Superphosphatproben werden zum großen Teil in Blechbüchsen verpackt, und man hat bisher kaum daran gedacht, daß diese Art der Verpackung die Veranlassung zur Entstehung von wesentlichen Unterschieden der Superphosphate im Gehalt an löslicher Phosphorsäure sein könne. Man sah wohl, daß die meistens mit Zinn überzogene Oberfläche der Blechbüchsen durch das Superphosphat angeätzt war, glaubte aber nicht, daß hierdurch sehr wesentliche Gehaltsunterschiede hervorgerufen werden könnten; daß diese Ansicht jedoch eine irrige ist, und daß man sich über die Tragweite des Verpackungsmaterials bisher keineswegs klar war, soll durch nachstehende Kontrollanalysen bewiesen werden.

Der Verfasser wurde auf diesen Gegenstand durch Herrn Dr. E. SCHULTE, Leiter der Schwefelsäure- und Superphosphatfabrik von BURGHARD & Co. zu Hamburg, aufmerksam gemacht und verdankt demselben auch das Material für die ausgeführten Bestimmungen, ebenso wie genannter Herr überhaupt die Veranlassung zur Ausführung der Untersuchung gab.

Um das von Herrn Dr. SCHULTE behauptete Zurückgehen der Superphosphate beim Aufbewahren in Blechbüchsen zu konstatieren, ersuchte der Vf. Herrn Dr. SCHULTE, ihm eine große Probe sorgfältig gemischten Superphosphats in einer Glasbüchse mit gut schließendem, gut eingeriebenem Glaudeckel, eine Anzahl leerer Blechbüchsen, wie dieselben zur Versendung der Proben seitens der Firma BURGHARD & Co. verwendet werden, und eine in Hamburg aus der Glasbüchse in eine Blechbüchse von gleicher Beschaffenheit, wie die obigen, gefüllte Superphosphatprobe zu übersenden.

\* Das Japanwachs scheint sowie alle Glyceride bezüglich des Säuregehaltes bedeutenden Schwankungen unterworfen zu sein; so schwankten die Säurezahlen mehrerer Sorten dieses Pflanzenfettes zwischen den Grenzen 15 bis 24. In gleicher Weise zeigte das Unschlitt Schwankungen von 2 bis 7. Die Stearinsäure ist ein im Handel zur Kerzenfabrikation vorkommendes Produkt; als Beispiel für ein Harz wurde ausgekochtes Fichtenharz gewählt.

Die Blechbüchsen waren neu, sauber aus verzinnem Eisenblech gefertigt, 8 cm im Durchmesser und mit Deckel 3 cm hoch, besaßen also eine ziemlich flache Form und faßten reichlich 100 g Superphosphat. Die Superphosphatprobe war feinpulverig und trocken, anscheinend aus einem Gemisch von Mejillonesguano und mineralischem Phosphat oder Knochenasche dargestellt; man konnte sie als ein Produkt von ausgezeichneter Beschaffenheit bezeichnen, und es mag zur Beseitigung etwa auftauchender Zweifel besonders hervorgehoben werden, daß sie eine pulverig trockene, keinesweges nasse Beschaffenheit besaß. Die Untersuchung ergab nachstehende Zahlen.

Am 18. Juni wurde zunächst die in der großen Glasbüchse enthaltene Superphosphatprobe untersucht, dieselbe enthielt:  $\left. \begin{array}{l} 20,09 \\ 20,11 \end{array} \right\}$  Mittel 20,10 p. c. lösliche Phosphorsäure.

Aus dieser großen Büchse wurden sodann ebenfalls am 18. Juni fünf der oben beschriebenen Blechbüchsen gefüllt und der Inhalt nach je 5 Tagen einer Kontrollanalyse unterworfen. Es mag bemerkt werden, daß die Blechbüchsen täglich einmal umgedreht wurden, um den Inhalt bald auf dem Boden, bald auf dem Deckel der Büchse aufliegen zu lassen; das Resultat dieser Untersuchungen war folgendes:

|          |       |       |   |                                     |   |   |
|----------|-------|-------|---|-------------------------------------|---|---|
| 23. Juni | 19,72 | p. c. | } | 19,72 p. c. lösliche Phosphorsäure. |   |   |
|          | 19,72 | "     |   |                                     |   |   |
| 28. "    | 19,69 | "     | } | 19,69                               | " | " |
|          | 19,69 | "     |   |                                     |   |   |
| 3. Juli  | 19,62 | "     | } | 19,62                               | " | " |
|          | 19,61 | "     |   |                                     |   |   |
| 8. "     | 18,93 | "     | } | 18,93                               | " | " |
|          | 18,93 | "     |   |                                     |   |   |
| 13. "    | 18,67 | "     | } | 18,67                               | " | " |
|          | 18,66 | "     |   |                                     |   |   |

Zum Schluß der Versuche, am 13. Juli, wurde zur Konstatierung, ob nicht vielleicht das Superphosphat in der Glasbüchse seinen Gehalt an löslicher Phosphorsäure verändert hatte, eine nochmalige Kontrollanalyse des Inhaltes dieser Büchse ausgeführt; dieselbe ergab:

$\left. \begin{array}{l} 20,09 \\ 20,09 \end{array} \right\}$  Mittel 20,09 p. c. lösliche Phosphorsäure.

Hieraus folgt, daß in der That ein ganz unerwartet starkes Zurückgehen der löslichen Phosphorsäure durch die Verpackung in der Blechbüchse eingetreten war, nämlich:

|              |      |                               |
|--------------|------|-------------------------------|
| nach 5 Tagen | 0,38 | p. c. lösliche Phosphorsäure, |
| " 10         | 0,41 | " " "                         |
| " 15         | 0,48 | " " "                         |
| " 20         | 1,17 | " " "                         |
| " 25         | 1,43 | " " "                         |

Der Einwurf, daß etwa die ursprüngliche Superphosphatprobe sich während der Dauer der Untersuchungszeit verändert haben könnte, wird durch die Übereinstimmung der in der Glasbüchse aufbewahrten Probe bei der zu Anfang und zu Ende des Versuches ausgeführten Untersuchung beseitigt.

Herr Dr. SCHULTE hatte außerdem aus der Glasbüchse in Hamburg eine Probe in eine Blechbüchse von gleicher Beschaffenheit, wie die oben beschriebenen, welche bei der in Halle ausgeführten Untersuchung ein so starkes Zurückgehen der löslichen Phosphorsäure bewirkt hatten, eingefüllt und diese Probe, postmäßig verpackt, dem Vf. zur Untersuchung übersendet. Am 13. Juni in Hamburg abgeschickt, wurde dieselbe durch die Post am 15. Juni dem Vf. ausgeliefert, konnte aber erst am 18. untersucht werden; sie enthielt am diesem Tage 19,58 p. c. lösliche Phosphorsäure, während die Probe in Hamburg einen Gehalt von 20,1 p. c. gezeigt hatte, und es war somit ein Zurückgehen von 0,52 p. c. zu konstatieren gewesen. Bis zum 13. Juli hatte beiläufig bemerkt, die Probe ihren Gehalt bis auf 18,18 p. c. lösliche Phosphorsäure vermindert.

Aus obigen Zahlen folgt zur Evidenz, daß die Verpackung von Superphosphaten in Blechbüchsen unzulässig ist; die vom Vf. bestätigten Beobachtungen des Herrn Dr. SCHULTE sind, sollte man meinen, so überzeugend, daß die Blechbüchse mit blanker Metallfläche zur Versendung von Proben ein für allemal zu verwerfen ist. Man darf dieselben höchstens für diesen Zweck gebrauchen, wenn man ihre Oberfläche mit einem indifferenten Lack überzogen hat.

Viele der so oft den analysierenden Chemikern in die Schuhe geschobenen Differenzen werden gewiß durch die Vernachlässigung der Bildung unlöslicher Phosphorsäureverbindungen des Zinns, Eisens oder Zinks erklärt. (Landw. Presse 1883. Nr. 64; Scheiblers neue Zachr. f. Rüb.-Zuck.-Ind. 11. 102—104.)



**Über Retortenöfen mit Gasfeuerung**, von FERD. FISCHER. Auf der hannoverschen Gasanstalt stehen seit fast einem Jahre sechs in einem Blocke zusammengebaute Retortenöfen mit Generatorgasfeuerung im Betriebe. Auf einer Seite stehen drei sogen. Stettiner Öfen, auf der anderen Seite, mit den Rückwänden daranstößend, zwei Öfen nach KLÖNNE und einer nach LIEGEL. Die Schornsteine führen an den Rückwänden der Öfen in die Höhe, sind also völlig von je zwei Öfen eingeschlossen. Beim Baue derselben waren leider nicht die zu einer vollständigen Untersuchung erforderlichen Einrichtungen vorgesehen, so daß nachfolgende, an vier Tagen ausgeführte Versuche nur als vorläufige gelten sollen.

Durch ein Porzellanrohr den Generatoren entnommene und in Glaskugeln eingeschmolzene, dann über Quecksilber untersuchte Gasproben hatten folgende Zusammensetzung:

| Ofen              | KLÖNNE |        |        |        | Stettiner |        |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|-----------|--------|
|                   | I      | II     | III    | IV     | V         | VI     |
| Kohlensäure . . . | 3,00   | 13,10  | 7,06   | 4,40   | 5,19      | 5,40   |
| Kohlenoxyd . . .  | 29,99  | 16,39  | 27,43  | 30,21  | 28,19     | 27,76  |
| Methan . . .      | 0      | 1,06   | 1,22   | 0,44   | 0         | 0      |
| Wasserstoff . . . | 7,63   | 16,18  | 15,56  | 16,65  | 2,58      | 3,98   |
| Stickstoff . . .  | 59,38  | 53,27  | 48,73  | 48,30  | 64,04     | 62,86  |
|                   | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00    | 100,00 |

Bei Entnahme der Probe I war die Dampfzuleitung unter den Rost verhältnismäßig schwach, Probe II wurde bald nach dem Ausschlacken des Generators entnommen, III bei ziemlich verschlacktem Rooste, IV bei gutem Betriebe. Auch die beiden Proben V und VI aus den Stettiner Öfen sind bei gutem Gange entnommen; an Ort und Stelle nur auf Kohlensäure entnommene Proben zeigten dagegen oft 6 bis 12 p. c. Kohlensäure.

Eine am letzten Tage genommene Durchschnittsprobe der verfeuerten Koks enthielt:

|                                           |        |
|-------------------------------------------|--------|
| Kohlenstoff . . . . .                     | 92,70  |
| Wasserstoff . . . . .                     | 0,29   |
| Asche . . . . .                           | 4,95   |
| Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Verlust | 2,06   |
|                                           | 100,00 |

entsprechend einem Brennwerte von rund 7500 cal. Nimmt man nun für die Gase folgende Durchschnittswerte an:

|             | KLÖNNE    | Stettiner |
|-------------|-----------|-----------|
| Kohlensäure | 6,9 p. c. | 5,3 p. c. |
| Kohlenoxyd  | 26,0      | 28,0      |
| Methan      | 0,4       | 0         |
| Wasserstoff | 14,0      | 3,3       |
| Stickstoff  | 52,8      | 63,4,     |

so giebt 1 kg Koks in beiden Fällen 5,16 cbm Generatorgas (Pol. S. 245. 400), und darin als brennbar:

|             |          |          |
|-------------|----------|----------|
| Kohlenoxyd  | 1,34 cbm | 1,44 cbm |
| Methan      | 0,02     | 0        |
| Wasserstoff | 0,72     | 0,17,    |

entsprechend einem Brennwerte von 6100 und 4800 cal, bezogen auf Wasserdampf als Verbrennungsprodukt. Im KLÖNNE'schen Generator wurden daher für je 1 kg Koks 1400 cal entwickelt, welche die entweichenden Gase auf etwa 800° erhitzen, im Stettiner Generator aber 2700 cal, für gewöhnlich sogar noch mehr, so daß die Gase aus diesem mit erheblich höherer Temperatur in den Ofen treten. Dieser heißere Gang des Generators stellt jedenfalls auch höhere Ansprüche an das Mauerwerk, namentlich wenn dasselbe nicht der Zusammensetzung der Schlacke entsprechend ausgewählt ist, und bedingt um so größeren Wärmeverlust durch Leitung und Strahlung, als der Generator hier vor den Öfen liegt, bei KLÖNNE und LIEGEL aber gleichsam hineingebaut ist. Für letzteren ist dies um so wesentlicher, als derselbe voraussichtlich mit noch höheren Temperaturen arbeitet als die Stettiner, weil hier keine Wasserzersetzung stattfindet. Beim KLÖNNE'schen Generator ist dieser Umstand der niederen Temperatur wegen weniger wichtig. Der durch die Wasserzersetzung gebildete Wasserstoff trägt vielleicht auch zur gleichmäßigen

Wärmeverteilung im Ofen bei; ein Wärmegewinn ist damit aber wohl nicht verbunden, da dem höheren Brennwerte eine niedrigere Temperatur des Generatorgases entspricht, und der durch den verminderten Wärmeverlust des Generators an die Umgebung erzielte Gewinn dadurch mehr als aufgehoben wird, daß der bei der Verbrennung gebildete Wasserdampf mit etwa 600° entweicht. Für Generatoren, welche von der Verbrauchsstelle des Gases entfernt liegen, ist dagegen eine solche Dampfzuführung sehr vorteilhaft.

Die abziehenden Feuergase hatten anfangs bei den Stettiner Öfen nur 8,6—11 p. c. Kohlensäure, beim LIEGEL'schen Ofen 13—15 p. c.; der Gehalt stieg hier aber durch entsprechende Schieberregulierung auf 15,4—18,1 p. c., bei einem KLÖNNE'schen Ofen von 15,6 auf 18,6, beim anderen von 16,6 auf 18,2 p. c. Schwefelsäure, ohne daß Kohlenoxyd auftrat. Am 5. Mai und 7. Juni ausgeführte Versuche ergaben, daß beim LIEGEL'schen Ofen die Gase durchschnittlich mit 16 p. c. Kohlensäure und 730° abzogen. Bei einem KLÖNNE'schen Ofen entwichen die Gase (bei ziemlich verschlacktem Generator) aus dem Ofen mit 15,3 p. c. Kohlensäure und 4,8 p. c. Sauerstoff, während sie am Ende der Regeneration nur 10,6 p. c. Kohlensäure und 9,9 p. c. Sauerstoff enthielten und 445° heiß waren, oben im Schornsteine aber 610°. Die Verbrennungsgase nehmen also aus den neben den Rauchkanälen laufenden Luftkanälen atmosphärische Luft auf, ferner beim Aufsteigen im Schornsteine erhebliche Wärmemengen, welche teils dem Ofen selbst wieder entzogen wurden, teils dem daran stoßenden Stettiner Ofen. Die Wärme würde daher noch besser ausgenutzt werden, als es schon jetzt geschieht, wenn die durch die Vorwärmung der Verbrennungsluft, dieselbe hat im vorletzten Kanale bereits 545°, abgekühlten Feuergase nicht zwischen den heißen Öfen selbst aufstiegen.

(Schluß folgt.)

**Hydrochinon als Entwickler für Gelatineplatten**, von E. BANKS. Das Hydrochinon, welches neuerdings an Stelle der Pyrogallussäure für photographische Zwecke empfohlen wird, besitzt nach ABNEY ein doppelt so starkes Entwicklungsvermögen wie jene. Es absorbiert bei weitem nicht so begierig Sauerstoff wie Pyrogallol in alkalischer Lösung, seine Wirkung auf Bromsilber ist ebenfalls eine mehr allmähliche und macht daher die Anwendung eines löslichen Bromids als Verzögerer unnötig. Das Hydrochinon arbeitet reinlicher, als die Pyrogallussäure und erzeugt keine Flecken auf der Platte. Chlorocollodiumplatten werden dadurch fast ebenso schnell entwickelt wie Bromcollodiumplatten. Für die meisten Zwecke genügt eine Lösung von 1 Tl. Hydrochinon auf 480 Tle. Wasser, welcher man eine geringe Menge konzentrierter Sodaauslösung zusetzt. Für manche harten Gelatineplatten empfiehlt es sich indeß, eine doppelt so starke Lösung anzuwenden. Der Preis des Hydrochinons ist allerdings vorläufig höher, als der der Pyrogallussäure, er wird sich indeß voraussichtlich erniedrigen, sobald der Bedarf größer wird. Überdies ersetzt 1 Tl. Hydrochinon ca. 2 Tle. Pyrogallussäure. (Scient. Amer. 49. 89.)

**Darstellung von Barium- und Strontiumcarbonat aus Schwerspat, resp. Cölestin**, von KARL LIEBER. [D. P.]. Umwandlung von Schwerspat oder Cölestin in die entsprechenden Chloride durch Glühen mit Chlorkalk, Eisen und Kohle. Umwandlung der Chloride von Barium und Strontium in die Carbonate: a. durch Kochen mit Ätzkalk unter Druck und nachfolgendes Einleiten von Kohlensäure; b. durch Kochen mit kohlensaurem Kalk unter Druck und unter Einleiten von Kohlensäure. (SCHEIBL. Neue Ztschr. f. Rüb.-Z.-Ind. 11. 114—16.)

**Inhalt:** Anschütz, R., Bromsubstitutionsprod. des Äthans und Äthylens 790. — Anthoine, H., Anhydride der Essigsäure und Chloressigsäure 791. — Banks, E., Hydrochinon mit Entwickler für Gelatineplatten 800. — Berthelot und Vieille, Dreibas. Aluminiumoxalat 788. — Fischer, F., Retortenöfen mit Gasfeuerung 799. — Hoogewerff, S., u. W. A. Van Dorp, Oxydation des Strychnins durch Kaliumpermanganat 794. — Hübl, Prüfung des Bienenwachses 796. — Kelbe, W., und C. Warth, m-Isocymidin 792. — Langbein, G., Galvan. Vernickelung 794. — Lieber, K., Darst. von Barium- u. Strontiumcarbonat aus Schwerspat, resp. Cölestin 800. — Macaluso, D., Freiw. Oxydat. des Quecksilbers 788. — Märcker, M., Ursache der Differenzen bei der Untersuchung von Superphosphaten 797. — Mathieu-Plessy, Dreibasisches Aluminiumoxalat 788. — Mulder, E., Normalcyanursäure 792. — Nicol, W. W. J., Molekularvolum der Salzlösungen 786. — Oudemans, A. C., jun., Rhizopogonsäure 798. — Piccini, A., Titanverb. 788. — Raoult, F. M., Erstarrungsp. alkalischer Lösungen 786.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Erscheint wöchentlich, der  
Jahrgang mit 6-8 Tafeln,  
Sach- und Namen-Register,  
nebst system. Übersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs  
ist 30 Mark. Durch alle  
Buchhandlungen und Post-  
anstalten zu beziehen.

## REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

### Apparate

mit Abbildungen auf Tafel V.



**Methode zur Bestimmung der Bildungswärme von schwer verbrennbaren, flüchtigen organischen Körpern**, von JULIUS THOMSEN. Keine der bis jetzt bekannten kalorimetrischen Methoden ist zur Bestimmung der Bildungswärme von Verbindungen zwischen Kohlenstoff und Chlor, wie Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform u. s. w. geeignet; denn diese Verbindungen lassen sich nicht direkt durch Sauerstoff verbrennen, auch können sie nicht auf nassem Wege in der Art zersetzt werden, daß eine kalorimetrische Messung der Zersetzungswärme möglich ist. Dagegen sind Verbindungen von Kohlenstoff mit Chlor, die gleichzeitig eine hinlängliche Menge Wasserstoff enthalten, wie Methylchlorid, Äthylchlorid u. s. w. durch Sauerstoff verbrennbar, da sich dann Kohlensäure, Chlorwasserstoff und Wasser als Hauptprodukte bilden. Folglich wird es genügen, wasserstofffreie oder wasserstoffärmere Verbindungen mit Wasserstoff zu versetzen, um sie durch Sauerstoff verbrennbar zu machen.

Des Vfs. Methode zur Bestimmung der Bildungswärme der Chlorverbindungen des Kohlenstoffes, die auch für andere flüchtige, schwer zu verbrennende Körper anwendbar ist, wird somit in aller Kürze folgende: Die gasförmige oder dampfförmige Verbindung wird mit Wasserstoff gemischt und durch Sauerstoff verbrannt. Die Methode ist demnach in theoretischer Beziehung sehr einfach, aber die praktische Durchführung derselben verlangt große Umsicht und gute Apparate, wenn eine hinlängliche Genauigkeit erreicht werden soll, und die nach dieser Methode vom Vf. durchgeführten Versuche gehören gewiss zu den schwierigsten und mühevollsten, welche das Gebiet der Thermochemie aufzuweisen hat. Die folgende summarische Beschreibung der Methode genügt zur vorläufigen Orientierung.

Bei jedem Versuche wurde ein gleich großes Volum Wasserstoff benutzt; zu diesem Zwecke diente der vom Vf. ursprünglich für seine Untersuchung über die spezifische Wärme wässriger Lösungen konstruierte Apparat. Der kubische Inhalt des Wasserstoffbehälters war 1762,0 ccm, und aus demselben folgt, mit Berücksichtigung der Temperatur, des Luftdruckes und der Dampfspannung des Wasserstoffes, das wahre Volum oder das Gewicht des benutzten Wasserstoffes. Der Wasserstoff wurde über den zu untersuchenden, nötigenfalls zweckmäßig erwärmten Körper geleitet, sättigt sich bei einer näher zu bestimmenden Temperatur mit den Dämpfen des Körpers und tritt ins Kalorimeter ein, wo die Verbrennung durch Sauerstoff bewirkt wird. Die Produkte der Verbrennung sind Kohlensäure, Wasser, Chlorwasserstoff und Chlor. Der Verbrennungsraum des Kalorimeters enthält 10 g Wasser; in demselben verdichtet sich das durch die Verbrennung gebildete Wasser mit Ausnahme des Teiles, welcher als Dampf von den aus dem Kalorimeter fortgehenden Gasen mitgeführt wird; ferner wird der größte Teil des Chlorwasserstoffes vom Wasser des Verbrennungsraumes absorbiert, und derselbe wird nach Beendigung des Versuches durch Ausspülen des Verbrennungsraumes und des spiralförmigen Ableitungsrohres erhalten und dann quantitativ bestimmt. Die aus dem Kalorimeter tretenden Gase gehen erst durch eine Lösung von Jodkalium, welche Chlor nebst dem geringen Rest des Chlorwasserstoffes absorbiert, und werden dann durch pulverförmiges

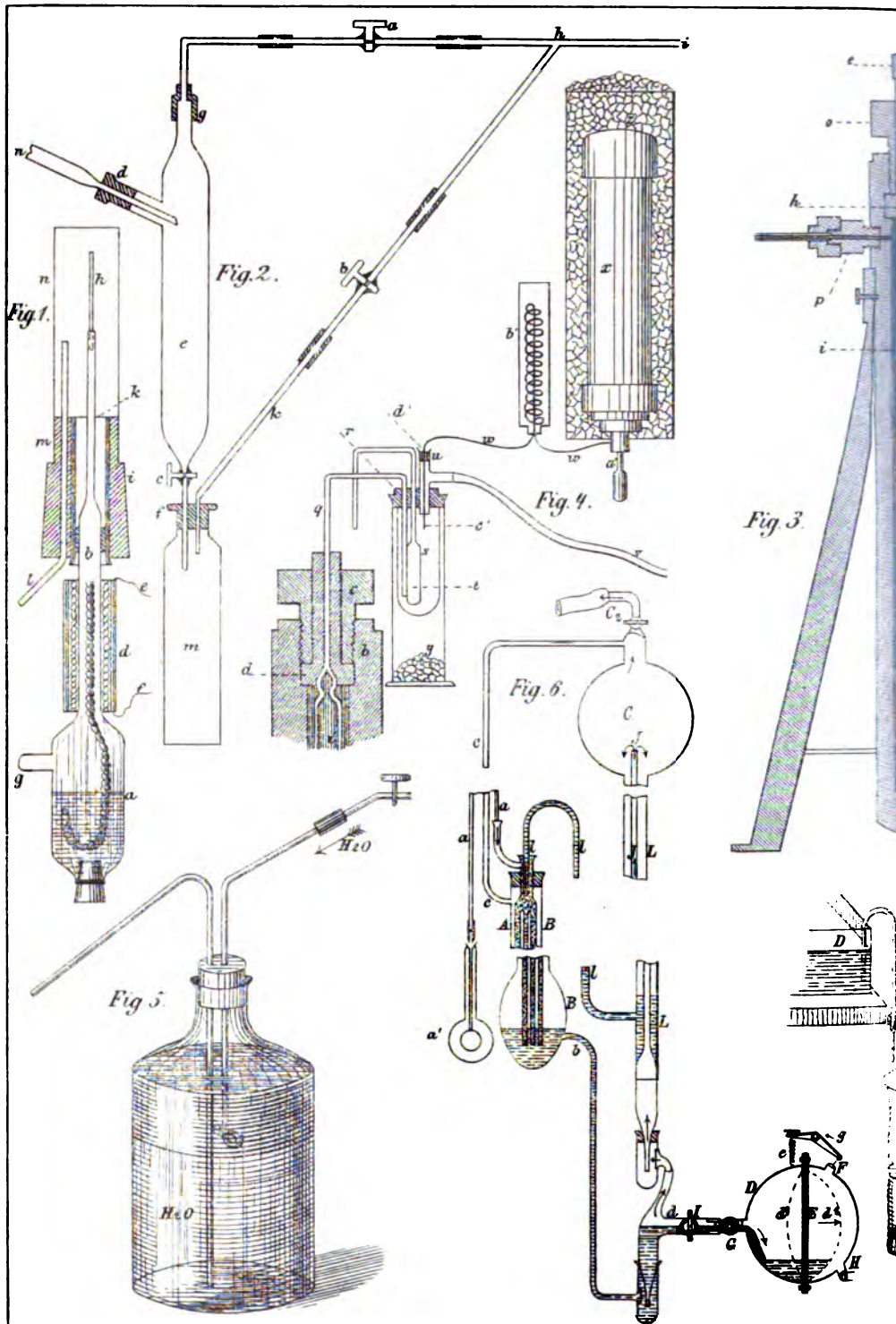
Jodkalium filtriert, wodurch der durch die Verbrennung entstehende Nebel völlig zurückgehalten wird. Nach Beendigung des Versuches wird dieser Teil des Absorptionsapparates ausgespült, die absorbierte Chlormenge durch unterschwefligsaures Natron und der Chlorwasserstoff durch Titrierung der so entfärbten Flüssigkeit gemessen. Man findet in dieser Weise die gesamte, dem verbrannten Körper entsprechende Chlormenge. Der Rest der Gase wird schließlich getrocknet, durch Kalilauge und über Kalihydrat geführt und dadurch das Gewicht der gebildeten Kohlensäure bestimmt. Jeder Versuch enthält demnach, außer einer Messung der Verbrennungswärme, eine quantitative Analyse des verbrannten Körpers; denn aus einer Vergleichung der in den Verbrennungsprodukten nachgewiesenen Mengen von Chlor und Kohlenstoff folgt die Zusammensetzung des verbrannten Körpers. Durch zweckmäßige Vorrichtungen werden die Schwankungen des Luftdruckes, welche durch die Benutzung der Absorptionsapparate entstehen würden, völlig beseitigt, so daß der Druck im Verbrennungsraum des Kalorimeters konstant, und zwar gleich derjenigen der Atmosphäre wird.

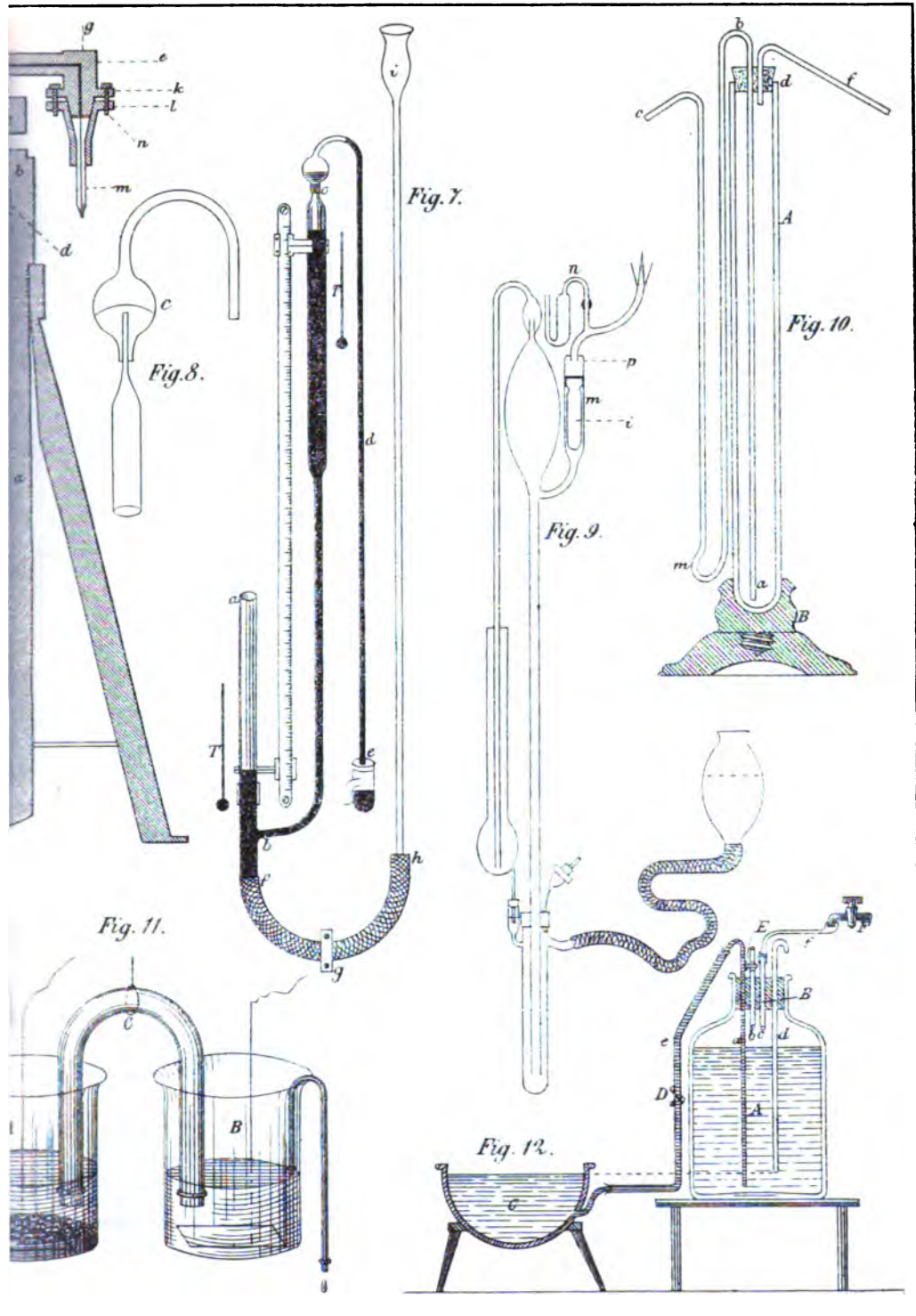
Wenn aus den beobachteten Daten die Bildungswärme des verbrannten Körpers berechnet werden soll, muß die durch Verbrennung des hinzugefügten Wasserstoffes entstandene Wärme bekannt sein. Dieselbe kann entweder aus dem bekannten Volum des Wasserstoffes berechnet oder durch besondere Versuche bestimmt werden; Vf. hat den letzten Weg benutzt und dadurch gleichzeitig eine Revision der Bildungswärme des Wassers durchgeführt. Es hat sich dabei ergeben, daß die Verbrennungswärme des Wasserstoffes bei etwa  $18^{\circ}\text{C}$ . 68448 cal für jedes Molekül beträgt. Dieser Wert stützt sich auf die Verbrennung von etwa 16 l Wasserstoff, und das Resultat ist aus dem Volum des verbrannten Wasserstoffes berechnet; vorher hatte man durch Versuche, in welchen die Verbrennungswärme des Wasserstoffes aus dem Gewichte des gebildeten Wassers abgeleitet wurde, und in welchen etwa 18 g Wasser gebildet wurden, eine Verbrennungswärme von 68357 cal gefunden. Der Unterschied der beiden Bestimmungen ist 91 cal oder etwas mehr als 1 pro Mille; die Übereinstimmung ist demnach eine sehr befriedigende, zumal weil das Resultat nach der Volumenmethode stets um ein Geringes größer ausfallen muß, als wenn das Gewicht des Wassers als Grundlage für die Berechnung dient.

Vf. hat die allgemeine Formel entwickelt, durch welche die Bildungswärme des verbrannten organischen Körpers aus den Versuchsdaten sich berechnen läßt; er kann hier nicht auf die Einzelheiten dieser Entwicklung eingehen, wird aber schließlich die Art beschreiben, wie der zu untersuchende Körper in den dampfförmigen Zustand versetzt und mit Wasserstoff gemischt wird, bevor er durch Sauerstoff im Kalorimeter verbrannt wird.

Die Fig. 1 Taf. V zeigt den zu diesem Zwecke benutzten Apparat um die Hälfte verkleinert. Die zu verbrennende Flüssigkeit befindet sich im kleinen Glasbehälter *a*, durch einen Docht von gereinigter Baumwolle oder Asbest zieht sich die Flüssigkeit in die Röhre *b*, welche die Fortsetzung von *a* bildet, in die Höhe und wird hier erwärmt. Die Röhre *b* ist nämlich von einer etwas weiteren Glasröhre *d* umgeben, und zwischen beiden befindet sich eine aus dünnem Platindraht gebildete Spirale, deren Enden *e* und *f* sind. Wird ein elektrischer Strom durch diese Spirale geführt, so kann die Temperatur der Flüssigkeit im Dochte der Röhre *b* auf beliebige Temperatur gebracht werden; die Röhre *d* ist mit einigen Schichten weiches Papier umhüllt, um gegen starke Abkühlung geschützt zu sein. Wenn nun Wasserstoff durch das Rohr *g* geführt wird, so sättigt sich derselbe durch Berührung mit der erwärmten Flüssigkeit des Dochtes mit den Dämpfen derselben, wobei seine Temperatur gleichzeitig erhöht wird. Bei konstanter Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes und konstanter Stärke des galvanischen Stromes bleibt auch das quantitative Verhältnis zwischen dem Wasserstoff und den fortgeführten Dämpfen unverändert; durch eine Verstärkung oder Schwächung des galvanischen Stromes läßt sich dieses Verhältnis in beliebiger Art ändern. Von dem Beginn des Versuches an wird der Strom durch einen Regulator so eingestellt, daß der Wasserstoff im gewünschten Grade mit Dämpfen beladen aus der Brenneröffnung *h* austritt. Die Befestigung des Apparates im Kalorimeter geschieht in folgender Weise. In dem Kautschukstöpsel *i*, der die Öffnung des Kalorimeters schließt, ist ein kurzes Glasrohr *k* angebracht; der innere Durchmesser desselben ist etwa 1 mm größer als der äußere Durchmesser der Röhre *b*, und zwischen den beiden Röhren bildet ein dünner Kautschukring eine luftdichte und feste Verbindung. Die Lufthülle zwischen der Röhre *k* und der verjüngten Röhre *b* bildet gleichzeitig eine Isolation für die Wärme der Röhre *b*. Der letzte Teil der Brenneröhre ist eine aus ganz dünnem Platinblech gebildete Röhre *h*. Durch die Öffnung im Kautschukstöpsel *i*, außerhalb der Röhre *h*, ist das Rohr *l* eingesetzt, durch welches der für die Verbrennung nötige Sauerstoff in den Verbrennungsraum des Kalorimeters hineintritt. Die Fortsetzung des Kautschukstöpsels bildet ein durchbohrter Korkcylinder *m* von etwas geringerem Durchschnitt, welcher zur Befestigung einer Röhre *n* von dünnem Platin-











blech dient; letztere umschließt die beiden Röhren, welche Sauerstoff und Wasserstoff liefern, und bezweckt eine möglichst vollständige Ausnutzung des Sauerstoffes zu erzielen. Die Quantität des Sauerstoffes wird gewöhnlich so reguliert, daß die Gase im Verbrennungsraume etwa 50 p. c. Sauerstoff enthalten.

Die hier beschriebene Vorrichtung kann ganz allgemein für Verbrennungen von flüchtigen organischen Körpern benutzt werden, und man erhält dann sogleich die Verbrennungswärme des Körpers für den gas- oder dampfförmigen Zustand desselben. Sind die Dämpfe unmittelbar trennbar, so wird der galvanische Strom so reguliert, daß die Flüssigkeit im Dochte den Siedepunkt erreicht, und die Dämpfe strömen alsdann aus der Mündung *h* mit der dem Siedepunkt entsprechenden normalen Dichte. Wenn aber der Siedepunkt zu hoch liegt, oder wenn der Körper schwer brennbar ist, so benutzt man einen Gasstrom, und zwar entweder Wasserstoff, atmosphärische Luft oder Stickstoff, um die Verdampfungstemperatur herabzudrücken oder um die Verbrennung zu erleichtern. (Ber. Chem. Ges. 15. 2996—3000. Dez. 1882. Kopenhagen.)

**Apparat zur fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck**, von L. T. THORNE. Dieser Apparat, dessen bereits auf S. 327 und 578 Erwähnung geschehen ist, findet sich in Fig. 2 Taf. V abgebildet. Das Gefäß *e* ist ein circa 10—12 cm langes und 10—12 mm breites Rohr<sup>1</sup>, das unten mit einem Hahn verschlossen ist, dessen Ablaufrohr zu einem engen, ca 4 cm langen Rohre ausgezogen ist. An dem oberen Anteil von *e* ist eine Tubulus *d* angeschmolzen, um die Spitze des Kühlers einzulassen. Oben ist *e* etwas verschmälert, um die Verbindung mit dem Hahn *a* zu erleichtern. *a* ist dann mit dem T-Rohr *h* verbunden, dessen Ausweg *i* mit der Vakuumpumpe, das dritte Glied mit dem Dreiweghahn *b* im Zusammenhang stehen. An dem anderen Ende von *b* wird das Rohr *k* befestigt, dessen etwas ausgezogene Spitze parallel mit dem Aufzugsrohr von *e* gebogen wird. Diese zwei Röhren gehen dann durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstöpsel *f*, an welchem die Flasche, das Probirröhrchen oder ein anderes Auffassungsgefäß *n* befestigt wird.

Das ausgezogene Ende des Kühlers *n* wird mittels eines Pfropfens luftdicht in den Tubulus *d* so angepaßt, daß die Spitze bis in das Rohr *e* einragt, der Hahn *a* geöffnet, *b* so gedreht, daß *h* und *k* in Verbindung stehen, die Pumpe in Thätigkeit gesetzt und sobald die gewünschte Druckverminderung erreicht ist, die Destillation angefangen. Sobald die erste Fraktion übergegangen oder *e* voll geworden ist, wird der Hahn *c* geöffnet, wobei das Destillat gleich in *m* herunterfließt. Sollte das Destillat etwa dickflüssig sein und nicht leicht fließen, so wird der Hahn *a* zugemacht, wodurch die Pumpe, durch *b* und *c* wirkend, die Flüssigkeit durchsaugt. *e* wird dann wieder zugemacht, und wenn man das Gefäß *m* wechseln will, wird der Dreiweghahn *b* so gestellt, daß *m* mit der Luft in Verbindung, *h* dagegen zugesperrt steht. Wenn ein neues Gefäß an *f* angepaßt worden ist, wird *a* für ein paar Sekunden zugemacht und *h* und *k* wieder durch *b* in Zusammenhang gebracht, und sobald *m* geleert, *a* wieder geöffnet. Auf diesem Wege kann eine beliebige Anzahl Fraktionen abgenommen werden, ohne auch nur einen Augenblick die Destillation unterbrechen zu müssen. Bei einer passenden Wahl des Kautschukstöpsels kann auch (wenn wünschenswert) das Destillat in dem Gefäße aufgefangen werden, worin es nachher wieder gebraucht werden soll.

In der Praxis hat es sich wegen etwaiger Unregelmäßigkeit in der Wirkung der Pumpe (besonders wo eine Wasserstrahlpumpe gebraucht wird) als sehr vorteilhaft herausgestellt, zwischen *i* und die Pumpe einen Behälter von ca. 3 bis 4 l Inhalt einzuschalten. Diese Einrichtung vermindert die Unregelmäßigkeit sehr, und wenn der Behälter in direkter Verbindung mit einem Quecksilbermanometer steht, kann jede beliebige Verminderung des Druckes mit weniger Mühe konstant erhalten werden. Wenn die Substanz durch Berührung mit der Luft sich verändern sollte, kann beim Wechseln der Gefäße etc. irgend ein indifferentes Gas leicht durch den Dreiweghahn eingelassen werden. (Ber. Chem. Ges. 16. 1327—29.)

**Über die Verflüssigung des Sauerstoffes, Stickstoffes und Kohlenoxydes**, von SIGM. V. WROBLEWSKI und KARL OLSZEWSKI. Die Vff. geben einen ausführlichen Bericht über die Versuche, deren Resultate vor kurzem (S. 305) mitgeteilt wurden. In dieser Arbeit ist auch der Apparat, der zur Kondensation der Gase gedient hat, folgendermaßen beschrieben (Fig. 3 u. 4 Taf. V.). Derselbe besteht aus einem hohlen, aus Eisen geschmiedeten Cylinder *ab* (Fig. 3). Die Länge des Cylinders beträgt 63, die Tiefe 58 cm.

\* Diese Größe ist für gewöhnlichen Laboratoriumgebrauch als geeignet gefunden worden, muß aber natürlich zu bestimmten Zwecken modifiziert werden.

Der innere Durchmesser beträgt bei  $a$  3,6, bei  $b$  5,5 cm, der äußere bei  $a$  8,5 und bei  $b$  9,5 cm. Der obere Teil des Cylinders trägt bei  $b$  ein Schraubengewinde, in dem man mittels einer Bronzemutter  $c$  das Bronzestück  $d$  befestigen kann. Dieses Stück  $d$  ist in der Richtung  $ee$  horizontal durchgesägt und dann in der Richtung  $f$  und  $g$  vertikal durchbohrt. In diese Durchbohrungen und in die kleine Rinne, welche in der Mitte der Durchschnitfläche  $ee$  gemacht worden, ist eine äußerst enge und sehr starke Stahlröhre eingelötet und darauf das abgesägte Stück auf seinem früheren Platze angelötet. Die Stahlröhre erweitert sich im Bronzestück  $d$  bei  $h$ , und in diese Erweiterung wird eine oben und unten offene weite Glasröhre  $i$  eingekittet. Das Bronzestück  $d$  hat bei  $k$  eine Flantsche mit einem konischen Ansatz.  $l$  ist eine zweite, zentral durchbohrte bronzene Flantsche mit genau zu dem Ansatz angepaßter, konischer Vertiefung, in welche ein starkes, unten zugeschmolzenes Glasrohr  $m$  eingekittet wird. Dieses Rohr hat einen inneren Durchmesser von etwa 0,15 cm. Beide Flantschen können mit Hilfe von vier Schrauben  $n$  luftdicht zusammengeschraubt werden. Die Bronzemutter  $c$  ist, um mit Leichtigkeit an das Bronzestück  $d$  angesetzt werden zu können, vertikal in der Richtung der Axe in zwei Hälften durchgesägt und dann durch zwei in der Richtung  $o$  horizontal geführte Stahlschrauben zusammengeschraubt. Das Ansatzstück  $p$  setzt das Innere des Apparates in Verbindung mit dem Manometer und der CAILLETET'schen Pumpe. Die Stärke des Apparates ist auf 500 Atmosphären berechnet. Seine Benutzungsweise ist dieselbe, wie die des Apparates von CAILLETET. Der hohle Cylinder  $ab$  wird mit Quecksilber und das in das Bronzestück  $d$  eingekittete Glasrohr  $i$  samt der Stahlröhre und dem Röhrchen  $m$  mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt. Setzt man die Pumpe in Thätigkeit, so wird das Gas durch das im Glasrohr  $i$  aufsteigende Quecksilber in die Röhre getrieben und dort komprimiert.\*

Der Apparat ist speziell zum Studium des Einflusses der in der Flüssigkeit gelösten Gasmenge auf die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, also zur Fortsetzung der im vorigen Jahre von WROBLEWSKI in Paris ausgeführten Untersuchungen konstruiert worden (C. r. 95. 284—287 u. 342—343). Zu diesem Zwecke wird in das Rohr  $m$  ein Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit gebracht und in dieselbe ein äußerst dünnes Kapillarröhrchen eingesetzt.

Der Apparat kann aber auch zu allen Versuchen benutzt werden, welche man mit Hilfe des CAILLETET'schen Apparates ausführt. Dazu wird bloß das Bronzestück  $d$  durch ein anderes, T-förmiges, axial durchbohrtes Bronzestück mit einer nach der Art der CAILLETET'schen Röhren geblasenen und in ihm eingekitteten Glasröhre ersetzt. In diesem Falle bietet der Apparat den Vorzug vor dem CAILLETET'schen, daß er mit einer fünf- bis sechsmal größeren Gasmenge zu arbeiten gestattet.

Es lag zuerst nicht in der Absicht der Vff., an die Verflüssigung der Gase zu gehen. Sie wollten sehen, inwieweit die Temperaturen im Augenblicke der Expansion der vorher komprimierten Gase sich bestimmen lassen. Diese Versuche führten sie auf den Gedanken, auf die CAILLETET'schen Versuche das bereits von FARADAY benutzte Prinzip — die Siedetemperatur einer Flüssigkeit durch die beschleunigte Verdunstung im Vakuum zu erniedrigen — anzuwenden. Die zur Ausführung dieser Versuche bestimmte Zusammenstellung des Apparates ist in der Figur 4 abgebildet.

Das Rohr  $i$  mit der nach abwärts gebogenen und am Ende zugeschmolzenen Kapillare  $q$  faßt etwa 200 ccm Gas. Die Kapillare  $q$  hat 0,9 cm äußeren und etwas mehr als 0,2 cm inneren Durchmesser. Die Länge des nach abwärts gebogenen Schenkels betrug je nach Bedürfnis 13—15 cm. Das Rohr  $i$  wird mit Hilfe der JOLLY'schen Quecksilberluftpumpe mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt.

Auf die Kapillare  $q$  ist ein Kautschukpfropfen  $r$  luftdicht aufgesetzt, welcher auf das aus einer 4,1 cm im Durchmesser haltenden Glasröhre geblasene Gefäß  $s$  ebenfalls luftdicht paßt. Im Kautschukpfropfen  $r$  befinden sich noch drei Löcher. Das eine Loch dient zur Aufnahme eines kleinen, nach dem Prinzip des JOLLY'schen Luftthermometers (POGG. Ann. Jubelb. 82. 1874) konstruierten Wasserstoffthermometers  $t$ . Das zweite (in der Figur nicht angegeben) dient zur Aufnahme eines oben offenen und unten zugeschmolzenen Glasröhrchens, in welches einige Tropfen der auf die Erstarrung zu untersuchenden Flüssigkeit hineingegossen werden. Sowohl der Boden dieses Röhrchens wie das Kugelfaß des Wasserstoffthermometers befinden sich in derselben Tiefe, wie das zugeschmol-

---

\* Das Stück  $d$  ist aus Bronze gemacht, da seine Ausführung aus Stahl unmöglich war. Damit es aber vom Quecksilber nicht angegriffen werden konnte, besteht der ganze Kanal, wie bereits erwähnt, aus einer äußerst engen Stahlröhre. Das aufsteigende Quecksilber kann deshalb nie in Berührung mit der Bronze kommen.

zene Ende der Kapillare *q*. Durch das dritte Loch geht ein kurzes, T-förmiges Glasrohr *u*. Alle diese drei Stücke sitzen luftdicht im Kautschuk.

Das eine, seitlich gerichtete Ende des T-Rohres *u* ist durch eine weite Bleiröhre *v* mit der großen einstiefligen, doppelt wirkenden Luftpumpe (System BIANCHI) verbunden. Das andere, in der Richtung der Axe des Gefäßes *s* befindliche Ende dient zur Aufnahme eines dünnen, 2 m langen Kupferrohres *w*, welches zu dem das flüssige Äthylen enthaltenden Rezipienten *x* der NATTERER'schen Kompressionspumpe führt. Dieses Kupferrohr ist mit Hilfe des Kautschukringes *d* in das Glasrohr *u* luftdicht eingesetzt, sein Ende ist durch einen Boden geschlossen, und nur bei *c* hat es zwei oder vier stecknadelweite, seitlich angebrachte Öffnungen zum Ausströmen des Äthylens.

Der das Äthylen enthaltende eiserne Rezipient *x* sitzt mit dem Schraubenhahn *a* nach unten gekehrt in einem Blechgefäß *z*, wo er mit Eis und Kochsalz abgekühlt wird. Der spiralförmig zusammengewickelte Teil des Kupferrohres *w* befindet sich in einem mit doppelter Blechwand versehenen Gefäße *b*, welches mit Äther und fester Kohlensäure ganz gefüllt wird. Das langsam aus dem Rezipienten ausgelassene Äthylen wird also vorher im Kohlensäurebade gekühlt, ehe es in das Glasgefäß *s* gelangen kann. Dank diesem Verfahren wird wenig Äthylen in gasförmiger Form nutzlos verloren. (Für gewöhnlich genügten für einen Versuch 2–300 g Äthylen und etwa 400 g fester Kohlensäure.) Ist das Äthylen mit gehöriger Vorsicht dargestellt worden, und waren alle Apparate rein, so ist das flüssige Äthylen fast so farblos und durchsichtig wie Wasser. Damit beim Eingießen des flüssigen Äthylens das Glasgefäß *s* sich nicht mit Reif an der Oberfläche beschlägt, ist es mit Hilfe eines Kautschukringes luftdicht in einen etwas weiteren Glaszylinder *y* eingesetzt, welcher etwas Chlorcalcium enthält. Diese bereits von CAILLETET gebrauchte Einrichtung gestattet, alles zu sehen, was in der Kapillare *q* geschieht. Ist das Gefäß *s* mit hinreichender Menge des flüssigen Äthylens gefüllt, so wird der Schraubenhahn *a* des Rezipienten *x* zuge dreht, die Bleiröhre *v* mit der BIANCHI'schen Pumpe in Verbindung gebracht und die Pumpe in Thätigkeit gesetzt.

Das Äthylen siedet zuerst stofsweise und dann verdunstet es ganz ruhig. Die BIANCHI'sche Pumpe, wenn sie vom Apparate getrennt war, gestattete, den Druck nur bis auf 1,5 cm Quecksilber herunterzubringen. Bei der größten Verdünnung, welche beim Pumpen des Äthylens erreicht war, zeigte das Manometer der Pumpe noch 2,5 cm Quecksilberdruck. Der Apparat samt dem Luftmanometer konnte während des Versuches durch einen Schraubenhahn von der CAILLETET'schen Pumpe getrennt werden. Zu den exakten Druckmessungen diente dasselbe Manometer, welches von einem von WROBLEWSKI bei seinen Untersuchungen über das Hydrat der Kohlensäure benutzt wurde (C. r. 94. 954 und WIED. Ann. 17. 111).

Der Apparat erwies sich als vollständig gefahrlos, und mit Ausnahme eines einzigen Falles, wo durch Versehen das Quecksilber aus dem Rohr *i* in die Kapillare *q* in die Nähe des flüssigen Sauerstoffes kam und zufror, und wo natürlich als Folge davon eine Explosion stattfand (die übrigens den Apparat nicht zertrümmert hatte), ist kein Unglück vorgekommen. Bei den Beobachtungen wurden keine Vorsichtsmaßregeln angewendet und die Erscheinungen in der Kapillare *q* mit einem unbewaffneten kurzsichtigen Auge beobachtet. (WIEDEM. Ann. 20. 243–57.)

**Vorrichtung zum Auswaschen mit Wasser nicht mischbarer und darin schwer löslicher Flüssigkeiten**, von M. GOLDSTEIN (Fig. 5 Taf. V.). Die Anordnung desselben ist aus der Zeichnung ersichtlich. Der Wasserzufluß hat unter einigem Drucke zu geschehen, um die Flüssigkeit aufzuwirbeln. Für Flüssigkeiten, die schwerer sind als  $H_2O$ , wird die gewundene Wasserzuflußröhre bis auf den Boden des Gefäßes verlängert, die Wasserabfußröhre hingegen entsprechend verkürzt. — Funktioniert nach Vf. vortrefflich, ohne Aufsicht zu bedürfen. (Zurn. rusk. chim. obsc. 14. I, 152–155. März [7. Januar] 1882. chem. Lab. der mediz. Akad. St. Petersburg.)

**Neuerungen an Quecksilberluftpumpen**, von CHARLES HENRY STEARN (D. P.). Die Neuerungen (Fig. 6 Taf. V) beziehen sich auf die SPRENGEL'schen und GEISSLER'schen Luftpumpen, welche die periodische Wiederkehr des Quecksilbers von einem Niveau zum anderen erfordern. Dieselben sind in der Zeichnung an einer Pumpe vom SPRENGEL-Typus veranschaulicht. Die Quecksilberfallröhre *A* ist in die äußere Röhre *B* eingedichtet, welche durch die Röhre *c* mit dem oberen, und durch die Röhren *b d* mit dem unteren Behälter *D* in Verbindung steht. Letzterer ist um das Gelenk *G* drehbar und wird von der Feder *e* getragen. Mit *A* hängt die Saugröhre *a* zusammen, welche an ihrem freien Ende den zu evakuierenden Behälter *a*, trägt. Je eine mittels eines Motors in beständiger Bewegung erhaltene Luftpumpe kommuniziert mit dem oberen und unteren Be-

hälter, und zwar mit dem oberen durch die biegsame Röhre  $c_1$ , mit dem unteren durch die Röhre  $H$ .

Sobald nun genügend Quecksilber in den unteren Behälter  $D$  gelangt ist, geht dieser nach unten und bewirkt das Öffnen des mittels Feder  $e$  und Hebels  $g$  gedrehten Ventils  $F$ . Hierauf saugt die sich an  $c_2$  schließende Luftpumpe die Luft aus  $C$ ,  $B$ ,  $a$ , und ihren Kommunikationsröhren teilweise heraus. Öffnet man jetzt den Hahn  $I$ , so bläht die durch  $F$  eindringende Luft das den Behälter  $D$  in die Abteilungen  $d$  und  $d_2$  zerlegende Diaphragma  $E$  nach links und treibt das Quecksilber durch die Röhren  $d$  und  $J$  nach  $C$ , von wo es durch die Röhren  $L$  und  $I$  nach  $A$  gelangt. Während das Quecksilber so auf ein höheres Niveau gelangt, nimmt das Gewicht von  $D$  ab, die Feder  $e$  erlangt das Übergewicht und verhindert durch Schließung von  $F$  den weiteren Luftzutritt. Ist  $D$  von Quecksilber leer, so öffnet man den Hahn der Röhre  $H$ , so daß die an diese sich anschließende Luftpumpe die Abteilung  $d_2$  leer saugt. Infolgedessen bläht sich  $E$  in Richtung nach rechts, das Quecksilber fließt aus  $B$  durch  $b$  und  $d$  nach dem Behälter  $D$ , bis dieser sinkt, und das beschriebene Spiel von neuem beginnt. (Chem. Ind. 6. 247.)

**Modifikation des Barometers**, von D. J. DJAKONOW (Fig. 7 u. 8 Taf. V.). Die Wichtigkeit des Barometers für physikalische und chemische Untersuchungen, die Schwierigkeit der Beschaffung eines guten und verlässlichen derartigen Instrumentes, namentlich aber auch die Schwierigkeit des Transportes desselben, veranlaßten V. zur Konstruktion des aus der Figur ersichtlichen Barometers. Dasselbe weist eine Modifikation der MENDELEJEFF'schen Barometerröhre auf; seine Füllung ist überdies mit Leichtigkeit zu bewerkstelligen, so daß es stets entleert transportiert wird.  $a b c d e$  ist die Barometerröhre, bestehend aus zwei Teilen:  $a b c$  und  $c d e$ . Der Teil  $c$  ist nachgebildet der entsprechenden Vorrichtung an V. V. KARAVODIN's Quecksilberluftpumpe. Bei  $a$ ,  $f$  und  $e$  ist die Barometerröhre offen. Über  $F$  ist ein mittels Schraubenquetschhahn  $g$  absperrbarer Schlauch gezogen; durch ihn erfolgt vom Trichter  $i$  aus die Füllung des Barometers. Es geschieht dies in folgender Weise. Die Barometerröhre wird zuerst mit einer Lösung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure, dann mit schwacher Salpetersäure, hierauf mit Wasser, endlich mit Alkohol gewaschen und durch einen Strom von trockenem reinem H oder Luft getrocknet. Nun wird an  $F$  der Schlauch angesteckt, bei  $g$  abgesperrt und der Trichter mit Quecksilber gefüllt. Durch langsames Öffnen bei  $g$  läßt man alsdann das Quecksilber in die Barometerröhre bis  $b$  eintreten, verschließt jetzt mittels eines Kautschukpfropfens die Öffnung bei  $a$  und fährt mit dem Füllen fort. Sobald Quecksilber bei der Kapillarröhre  $d e$  abfließt (im Gefäße  $e$  einen Quecksilberverschluss bildend), wird bei  $g$  wieder abgesperrt, der Trichter entfernt und bei  $h$  soviel Quecksilber abgelassen, als notwendig erscheint, um die Beobachtungen bequem ausführen zu können. Die Weite des Röhrentheiles, an dem die Barometerhöhe abgelesen wird, soll nicht weniger als 12 mm betragen. (Zurn. rusk. chim. obsc. 14. II, 476—78. Novbr. 1882.)

**Modifikation der Töpler'schen Luftpumpe**, von V. V. KARAVODIN (Fig. 9 Taf. V.). Die Anordnung ist zum größeren Teile aus der Zeichnung verständlich.  $m$  ist ein Ventil, das das Eindringen von Quecksilber in die Trockenröhre  $n$  und zu dem auszupumpenden Gefäße verhindern soll. Es besteht aus einem Glasschwimmer  $i$ , der oben ein Kautschukstückchen trägt; beim Eintreten vom Hg in die Röhre  $m$  hebt sich dieser Schwimmer und sperrt durch Andrücken des Kautschuks an das Röhrenende  $p$  dieses ab. (Zurn. rusk. chim. obsc. 14. II, 255—57. Juni 1882.)

**Die Heberbürette**, von A. GAWALOVSKI, Brünn. Im Jahre 1870 publizierte ich in der von HÜBNER redigierten „Zeitschrift für Chemie“, 13, 120, die erste Konstruktion meiner Heberbürette (siehe Fig. das.). Die Schwierigkeiten, welche sich bei Handhabung dieser ursprünglichen Konstruktion herausstellten, veranlaßten mich zu einer Rekonstruktion, welche, nach meiner Überzeugung, nunmehr allen Anforderungen, die an eine handliche und für unterschiedliche Titerflüssigkeiten gleich brauchbare Bürette gestellt werden können, im vollsten Maße entspricht.

Das Meßrohr  $A$  (Fig. 10 Taf. V) trägt in dem doppelt durchbohrten Korke  $d$  zwei Glasröhren, und zwar einerseits die Heberöhre  $a b m c$ , andererseits das kurze Blaserohr  $f$ . Demnach ist der Luftbahn der ursprünglichen Konstruktion entfallen, und das einfache Heberrohr — welches bei zufälliger Erschütterung der Bürette leicht einzelne Tropfen der Meßflüssigkeit fallen liefs — durch ein kombiniertes Heber- und Kommunikationsrohr ersetzt. Gehandhabt wird diese Bürette entweder nach Art der GAY-LUSSAC'schen, oder unter Zuhilfenahme des Blaserohres  $f$ , gleich einer Stehbürette, für welchen Fall die Meßröhre  $A$  in den Holzfuß  $B$  eingesetzt wird.

Sonach ist meine, nunmehr verbesserte „Heberbürette“ als eine Kombination

der GAY-LUSSAC'schen und GEISSLER'schen Konstruktionen anzusehen. Bei etwaigem Bruche des Heberrohres *abmc* kann leicht der Schaden durch ein Ersatzrohr gutgemacht, demnach ähnlich wie bei GEISSLER's Konstruktion das Mefßrohr wieder aktiviert werden kann.

Diese Anordnung des kommunizierenden Heberrohres kann auch vorteilhaft bei Aufbewahrungsflaschen (für Chamäleon, Bleiessig, Zinnsalzlösung, Eisenvitriol etc.) angewandt werden, wobei *c* durch einen bequemen Kautschukverschluss abgesperrt und den Luftzutritt durch ein (mit entsprechend tauglicher Sperrflüssigkeit, als z. B. kalische Pyrogallussäure, Kalilauge etc.) Waschröhrchen *f* gegen Lufteinflüsse geschützt wird (Fig. 10 Taf. IV.). Endlich kann diese Flaschenkonstruktion auch als Tropfflasche (beim Einstellen des Niveau in Mefßkölbchen etc.), infolge sensibler Handhabung, verwendet werden.

FRITZ FISCHER & RÖWER in Stützerbach, LENOIR & FORTER in Wien, KAPPELLER jun. in Wien u. a. liefern sowohl die Bürette als auch die nachher erwähnten Geräte in exakter Ausführung. (Originalmitteilung.)

**Direkte Kupfer- und Silbergewinnung aus den Erzen auf galvanischem Wege,** von BERNHARD RÖSING. Die diesem Prozesse zu unterwerfende Flüssigkeit ist die nach dem AUGUSTIN'schen Verfahren erhaltene Lösung von Chlorsilber in Kochsalzlauge. Es hat anfangs Schwierigkeiten bereitet, für diesen Fällprozeß ein passendes Elektrodenmaterial ausfindig zu machen. Platin eignet sich sehr gut, seiner Benutzung steht aber der hohe Preis im Wege; z. B. würden bei einer Tiefe des Fällbades von 100 cm und bei einem Querschnitt der kupfernen Leitung von 10 qcm die für ein Bad nötigen Platinelektroden ein Gewicht von mindestens 70 kg haben. Gold, Silber, Quecksilber und alle unedlen Metalle dagegen werden von dem durch die Zerlegung des Chlorsilbers frei werdenden Chlor sofort gelöst.

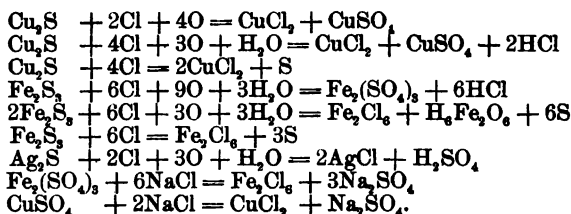
Es lag der Gedanke nahe, diese lösende Kraft des naszierenden Chlors nutzbar zu machen, und wurde deshalb ein Verfahren eingeschlagen, welches nach mancherlei Abänderungen auf folgende Weise im kleinen ausgeführt wurde.

Zwei Bechergläser *A* und *B* (Fig. 11 Taf. V.) wurden teilweise gefüllt mit Kochsalzlauge, in welcher ein galvanisch in Metall und Chlor zersetzbares Chlorid, z. B. dasjenige des Silbers, gelöst war. Auch genügt Kochsalz schon allein. Verbunden waren die beiden Gläser durch die umgekehrt U-förmige Röhre *C*, deren Mündungen durch die darüber gebundene Leinwand gegen das Eindringen fester Substanz geschützt waren. Werden nun zwei als Elektroden dienende Platindrähte eingeführt, wie die Figur es veranschaulicht, also die Kathode in *A* und die Anode in *B*, so beginnt die Zerlegung des gelösten Chlorides und das frei werdende Chlor zersetzt den Kupferkies. Es entsteht  $\text{HCl}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , sowie  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_{12}$ , und diese Sulfate setzen sich wiederum, so lange noch Chlornatrium vorhanden ist, mit diesem um zu  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Daß in der That diese Reaktionen stattfinden, dafür spricht, daß die Anodenflüssigkeit bei Mangel an Chlornatrium die Flammenfärbung des Kupferchlorides gelbt, beim Verdünnen einen Niederschlag basischer Eisensulfate ausfallen läßt, beim Erwärmen Rohrzucker schwärzt und mit oder ohne Überschufs von Chlornatrium stark sauer reagiert. Unter Umständen scheidet sich auch freier Schwefel, sowie Eisenoxyd ab.

Da es für den Prozeß notwendig ist, die zu gewinnenden Metalle in Form von Chloriden in der Lösung zu haben, so muß das Kochsalz entsprechend seiner Zerlegung wieder ersetzt werden, was durch tropfenweises Zulassen desselben aus dem Gefäß *D* geschieht. Es entsteht demgemäß eine Strömung der Flüssigkeit durch *C* nach *A*, wo der Überschufs, hauptsächlich schwefelsaures Natrium enthaltend, abgeleitet wird, so daß der Wasserspiegel stets derselbe bleibt.

Die in Lösung gegangenen Chloride werden fortwährend wieder zerlegt. Kupfer, Eisen, Silber etc. schlagen sich auf dem Boden von *A* als wenig zusammenhängende Massen nieder, während das Chlor immer neue Mengen von Erz zersetzt. Der Betrieb geht demnach ununterbrochen so lange fort, bis die gesamte Masse des Erzes zerlegt und alles Metall aus der Lösung wieder ausgefällt ist.

Die Umsetzungen, welche durch den Einfluß des bei der Elektrolyse frei werdenden Chlors und Sauerstoffes statthaben, scheinen im wesentlichen die nachfolgenden zu sein:



In welchem quantitativen Verhältnis diese Reaktionen im konkreten Falle Platz greifen, hängt vermutlich von Stromstärke, Temperatur und Konzentration der Lösung etc. ab und läßt sich wahrscheinlich allgemein nicht feststellen; doch sollen die einschlägigen Versuche fortgeführt werden.

Das Eisen beeinträchtigt den Prozeß, wie man sieht, in hohem Maße; soweit es als Metall ausfällt, kann es durch einen Magnet leicht vom Kupfer getrennt werden.

Sollte es gelingen, die vorstehend geschilderte Verhüttungsmethode an Orten, wo Kraft und somit Elektrizität billig ist, im großen mit Vorteil anzuwenden, so würde sie voraussichtlich hauptsächlich für kalkreiche Erze geeignet sein, welche sich durch die bisherigen nassen Prozesse nicht mit Nutzen zugute machen ließen.

Das Verfahren ist in Deutschland und anderen Staaten zur Patentierung angemeldet. Ob sich dasselbe auch für andere Metalle, z. B. für Quecksilber, eignet, ist durch Versuche noch festzustellen. (B.- u. H.-Ztg. 42. 179—80.)

**Wasserbad mit konstantem Niveau**, von C. KLEMENT. (Fig. 12 Taf. V.). Dasselbe beruht auf dem Prinzip der MARIOTTE'schen Flasche. *A* ist eine geräumige Flasche, die als Wasserreservoir dient und durch den vierfach durchbohrten Kautschukpfropfen *B* luftdicht verschlossen ist. Dieser letztere trägt vier ebenfalls luftdicht eingefügte Glasröhren, von denen *d* in Verbindung mit dem Kautschukschlauche *e* einen zweiarmigen Heber vorstellt, durch welchen das Wasser in das Wasserbad *C* gelangt, während das untere Ende von *a* das Niveau desselben konstant erhält; *b* und *c* sind während der Thätigkeit des Apparates geschlossen und dienen bloß zum Füllen der Flasche *A*. Zu diesem Zwecke wird zunächst, um den Zufluß des Wassers zum Wasserbade während dieser Operation zu sistieren, der Quetschhahn *D* geschlossen, dagegen der Hahn *E* geöffnet und hierauf das Wasser durch die Röhre *b* zufließen gelassen. Kann das obere Ende des Kautschukschlauches *f* nicht in ständiger Verbindung mit dem Hahne *F* einer Wasserleitung verbleiben, so wird dasselbe einfach über die Röhre *c* gestülpt, wodurch zugleich jeder anderweitige Verschluss dieser letzteren (Hahn *E* oder Kautschukkappe) erspart wird.

Durch Abzweigungen von dem Schlauche *e* aus können natürlich beliebig viele Wasserbäder mit der Flasche *A* in Verbindung gesetzt werden. (Ztschr. anal. Chem. 22. 396.)

## Wochenbericht.

### 5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

**V. Marcano**, Über die Bildung beträchtlicher Mengen Alkohol bei der Brotgärung. Der Vf. hat vor kurzem (S. 248) mitgeteilt, daß die Brotgärung in den Tropen durch eine Bakterie veranlaßt wird, deren Entstehungsstadien er verfolgte, und daß diese Mikroben den Kleber und das Albumin peptonisieren und zu gleicher Zeit die Stärkekörner lösen und in Dextrin und Glykose umwandeln. Andererseits hat er gezeigt, daß in jenen Gegenden (Caracas, Venezuela) die Alkoholgärung im allgemeinen unter dem Einflusse von Bakterien erfolgt, welche dort häufig, wenn nicht immer, die *Saccharomyces* vertreten. Hiernach durfte man erwarten, in dem Teige beträchtliche Mengen Alkohol zu finden, welcher der Menge der verschwundenen Stärke entspricht. Die vorliegende Mitteilung bestätigt dies.

Der Sauerteig wird in den genannten Ländern nicht wie hier dadurch bereitet, daß man eine entsprechende Menge des Brotteiges mehrere Tage lang liegen läßt, sondern er wird jedesmal frisch dargestellt, indem man gedämpfte und zerquetschte Kartoffeln mit

Wasser und Mehl anführt. Die Gärung tritt sofort ein und wird unter Entwicklung von Kohlensäure bald stürmisch. Eine Mulde eines derartigen Teiges wurde durch Kneten homogen gemacht und dann 300 g davon in einem geeigneten Apparate destilliert. Hierbei erhielt man 86 prozentigen Alkohol, dessen Menge nach Anbringung aller Korrekturen 16,4 ccm absolutem Alkohol entsprach. Dies beträgt pro Kilogramm Teig 52,7 ccm. Der feste Rückstand bestand aus Cellulose und sehr wenig Stärke; sein Trockengewicht betrug 13,5 g; die Flüssigkeit enthielt reichliche Mengen Dextrin.

Diese Versuche zeigen, daß die Bildung von Alkohol und Stärke bei der Brotgärung in den Tropen ein ganz regelmäßiger Vorgang ist. (C. r. 97. 1070—71. [12.\*] Nov.)

**Berthold Bienstock**, Über die Bakterien der Fäces. Vf. fand, daß den Fäces eigentümlich nur die Gattung *Bacillus* ist, und zwar gelang es demselben, fünf verschiedene, sich voneinander teilweise durch die Art und Weise ihres Wachstums und ihrer Kultur, teilweise durch ihre Wirkungen unterscheidende Bacillenarten vollständig rein zu isolieren. Von zweien der gefundenen Bacillen bewirkt der eine Spaltung des Eiweißes, der andere Spaltung der Kohlehydrate.

Als weiteres wichtiges Ergebnis der vorläufig noch in Ausführung begriffenen Untersuchungen kann Vf. bereits jetzt schon das anführen, daß nicht die Summe verschiedener Bakterienarten und ihrer Lebensthätigkeiten die Umsetzung von Eiweiß und Kohlehydraten zu stande bringt, sondern jeder der beiden Prozesse besitzt einen eigenen spezifischen Erreger, welcher nicht unter Mithilfe anderer Bakterienarten, sondern vermöge der ihm innewohnenden Lebensenergie auch trotz der Anwesenheit derselben wirkt. (Fortschr. d. Med. 1. Nr. 19. 1. Okt. Sep.-Abdr.) P.

**P. P. Dehérain**, Einfluss des Kalium- und Natriumnitrates auf den Anbau der Kartoffeln. (C. r. 97. 998—1000. [5.\*] Nov.)

**Rudolf Emmerich**, Über die Bestimmung der entwicklungsfähigen Luftpilze. (Arch. f. Hyg. 1. 169—209. München.) P.

**C. Fr. W. Krukenberg**, Zur Kenntnis der Genese der Gallenfarbstoffe und der Melanine. Über das Vorkommen des Biliverdins in Molluskengehäusen und über seine Darstellung aus dem roten Schalenfarbstoffe von Turbiden und Halioten. Über die Lipochromoide und die Melanoide in den Molluskenschalen. (Centralbl. f. d. med. Wissenschaften 1883. 785—88. Nov. Würzburg.) —r.

**v. Mering**, Über die Wirkung von Kaliumchlorat. 1. Kaliumchlorat verläßt zum weitaus größten Teile den Organismus unverändert; 2. bringt man Blut mit  $\text{KClO}_4$  zusammen, so bildet sich Methämoglobin, und gleichzeitig findet eine Reduktion des Salzes statt; 3. Zusatz von Alkali verlangsamt, Zusatz von Kohlensäure beschleunigt die Zersetzung des Blutfarbstoffes; 4. Erstickungsblut wird durch  $\text{KClO}_4$  weit rascher als arterielles Blut zersetzt; 5. Kaliumchlorat wirkt vom leeren Magen aus genommen, sowie bei mangelhafter Ausscheidung besonders verderblich. (Berl. klin. Wochenschr. 20. 686—87. 29. Oktober.) —r.

**Max Gruber**, Über den Nachweis und die Giftigkeit des Kohlenoxydes und sein Vorkommen in Wohnräumen. (Arch. f. Hyg. 1. 145—69. München; vgl. Centralbl. 1881. 700 bis 702.) P.

**Em. Bourquelot**, Untersuchungen über die physiologischen Eigenschaften der Maltose. (C. r. 97. 1000—3. [5.\*] Nov.)

**Stamm**, Über die hygienische Wichtigkeit des kalkfreien Wassers. Vortrag, gehalten zu Freiburg in der Sektion für öffentl. Gesundheitspflege. (Allgem. Wien. med. Ztg. 28. 438—39. 9. Oktober.) P.

**Maßregeln zur Verbesserung der Glasur irdener Geschirre in gesundheitlicher Beziehung** enthält der Bericht über „das chemische Laboratorium der königl. württemb. Centralstelle für Gewerbe und Handel in Stuttgart etc.“ (Stuttgart 1882). Das Endergebnis vieler mit Glasuren angestellten Versuche war, daß von den vielen probierten bleifreien, wie bleihaltigen Glasuren nur eine, und zwar eine bleihaltige Glasur den Anforderungen sowohl der Hygiene als der Praxis des Töpfergewerbes in befriedigendem Grade entspricht. Diese Glasur stellt man folgendermaßen her: Ein Gemenge von 60 Tln. Bleiglätte (oder auch je 30 Tln. Bleiglätte und Mennige), 10 Tln. weiß brennendem quarzhaltigem Thone und 12 Tln. weiß brennendem Quarzsande wird auf der Glasmühle naß gemahlen, dann einige Tage, bis die entstandenen Blasen wieder verschwunden sind, mit Wasser in Berührung gebracht, worauf man nach dem Abziehen des letzteren mit dem Glasieren beginnen kann.

Nachdem die Glasur auf den Geschirren bei einer Temperatur von 1100—1200° C. vollständig in Fluß geraten ist, hat dieselbe, um sich mit dem Thon vollständig verbinden zu können, mindestens vier bis fünf Stunden in dem Hitzegrade zu verbleiben; das Bleioxyd wird sich in dem angegebenen Zeitraume teils verflüchtigen, teils mit der Kieselsäure des Thones verbinden und Bleisilikat (Bleiglas) bilden, welches von verdünnten

Säuren, wie sie beim Gebrauche der Geschirre im Haushalte vorzukommen pflegen, gar nicht oder höchstens in kaum merklichem und praktisch unbedenklichem Grade angegriffen wird.

**E. Ungar und G. Bodländer,** *Der Zinngehalt der in verzinnnten Konservbüchsen aufbewahrten Nahrungs- und Genußmittel und seine hygienische Bedeutung.* Veranlassung zu dieser Untersuchung gab die Erkrankung mehrerer Personen nach dem Genuße von konserviertem Spargel. Bei der Analyse von 12 Stück Spargel aus der gefüllten Büchse, deren Inhalt sich als durchaus frisch und wohlschmeckend herausstellte, ergab sich in 378 g fester Masse nebst 140 g Brühe ein Zinngehalt der, auf metallisches Zinn berechnet, 0,166 g betrug. Dr. WACHENDORFF unterzog eine weitere, aus gleicher Fabrik bezogene Spargelbüchse der Analyse. Hierbei fand sich in der klar filtrierten Brühe kein Zinn, wohl aber in einer halben Büchse Spargel mit Brühe, im Gesamtgewichte von 325 g, ein Gehalt von 0,041 g metallisches Zinn nebst Spuren von Blei. Die Brühe zeigte eine Acidität, welche, auf Essigsäure berechnet, 0,024 p. c. betrug. Eine außerdem noch vorgenommene Untersuchung einer halben Büchse Erbsen im Gewichte von 425 g stellte einen Zinngehalt von 0,003 g nebst Spuren von Blei fest.

Es lag die Frage nahe, ob die obigen Krankheitserscheinungen etwa die Folge eines derartigen Zinngehaltes der genossenen Spargel sein könnten. Es mußte zunächst festgestellt werden, ob sich das Zinn in löslicher, wie HEHNER (Analyst 1880. 218) vermutete, oder in unlöslicher Form in den Spargeln befinde, und wenn letzteres der Fall, ob es in der Brühe suspendiert oder von den Spargeln selbst aufgesaugt sei, oder endlich, ob es gleichzeitig in der einen und in der anderen Form in den Büchsen vorkomme. Mit der Prüfung dieser Frage verbanden Vff. die quantitative Analyse des in einigen Spargelkonserven vorhandenen Zinns.

Die untersuchten Büchsen enthielten, bis auf eine Ausnahme, wohlschmeckenden Spargel von angenehmem Geruche; sie waren aus verschiedenen Bezugsquellen bezogen und, mit Ausnahme einer in diesem Jahre beschickten, im Jahre 1882 gefüllt worden. Die Brühe, die neben den Spargeln in reichlicher Menge vorhanden war, reagierte mehr oder minder stark sauer. Sie wurde unmittelbar nach dem Öffnen der Büchse von dem Spargel abgessen und filtriert. Das Filtrat wurde entweder durch Salzsäure noch mehr angesäuert und sodann mit Schwefelwasserstoff behandelt oder es wurde eingedampft und verascht. Die Asche wurde ebenso wie bei den festen Spargeln untersucht.

Schon das Aussehen der Wandungen der Büchsen ließ eine Abgabe von Zinn erkennen. Die Analyse der Spargel und der von der Filtration gebliebenen Rückstände wurde in folgender Weise angestellt. Die Substanz wurde verascht, zuletzt, wenn nötig, unter Zusatz von Ammoniumnitrat, die Asche in einem Porzellantiegel mit dem sechsfachen eines Gemenges aus gleichen Teilen Natriumcarbonat und Schwefel innig gemischt und bis zum Schmelzen der Masse erhitzt, die Schmelze mit Wasser aufgenommen, filtriert und schließlich angesäuert. Das dadurch gefällte Schwefelzinn wurde in Zinndioxyd durch Glühen umgewandelt und als solches gewogen.

In der Brühe von neun Büchsen konnte in Übereinstimmung mit der Analyse WACHENDORFF's kein Zinn aufgefunden werden, wodurch der Beweis geliefert ist, daß das Zinn nicht gelöst in den Konserven enthalten sei. Daß es auch in der Brühe nicht suspendiert gewesen, konnte durch die Untersuchung der suspendierten Bestandteile konstatiert werden, letztere wiesen keinen größeren Prozentgehalt an Zinn auf, als durchschnittlich in den betreffenden Konserven gefunden worden war. Diese Mengen sind bei den einzelnen Analysen dem festen Spargel zugerechnet.

Für die Prüfung der Spargel selbst auf ihren etwaigen Zinngehalt wurden aus verschiedenen Büchsen sowohl die an den Wandungen als auch die in der Mitte derselben befindlichen Spargel, und endlich eine Durchschnittsprobe beider entnommen.

Es ergab sich der Zinngehalt der Spargel aus:

|        |     |    |        |       |                                             |
|--------|-----|----|--------|-------|---------------------------------------------|
| Büchse | I   | zu | 0,0404 | p. c) |                                             |
| "      | II  | "  | 0,0273 | "     | } Durchschnittsprobe                        |
| "      | III | "  | 0,0195 | "     |                                             |
| "      | IV  | "  | 0,0289 | "     |                                             |
| "      | V   | "  | 0,0222 | "     | mittelständige Spargel                      |
| "      |     | "  | 0,0211 | "     | randständige "                              |
| "      | VI  | "  | 0,0190 | "     | mittelständige "                            |
| "      |     | "  | 0,0326 | "     | randständige "                              |
| "      | VII | "  | 0,0331 | "     | mittelständige "                            |
| "      |     | "  | 0,023  | "     | randständige "                              |
|        |     |    |        |       | } diesjährige Spargeln                      |
|        |     |    |        |       | } bereits in Fäulnis übergegangen. Spargel. |

Nach diesen Resultaten kann also nur angenommen werden, daß zunächst das Zinn der Wandungen durch die Brühe in Lösung gebracht werde, und daß nachher eine in



den Spargeln enthaltene Substanz mit dem Zinn eine unlösliche Verbindung eingehe. Der Zinngehalt der Spargel liefs sich weder durch Kochen mit Wasser noch mit Kochsalz, noch mit Kochsalz und Essigsäure in Lösung bringen. Um zu untersuchen, ob Zinn etwa durch die Magensäure gelöst werden könne, wurden fernerhin zinnhaltige Spargel längere Zeit mit einer 0,5 procent. Salzsäure bei Körperwärme digeriert; es konnte in dem Filtrate kein Zinn nachgewiesen werden. Dreiprozentige Salzsäure vermochte das Zinn als *Zinnchlorür* zu extrahieren; desgleichen verdünnte Kalilauge. Vff. glauben danach, dafs die Spargel das Zinn in einer Oxydulverbindung enthalten.

Die Untersuchung von Aprikosen- und Erdbeerenkonserven ergab in der stark sauer reagierenden Brühe keinen Zinngehalt, in den Früchten selbst fanden sich bei Aprikosen 0,0185 und 0,0245 p. c. Zinn, bei Erdbeeren 0,0175 p. c. Zinn.

Die Vff. stellten zur Beantwortung der Frage, ob die in den Konserven enthaltenen Zinnverbindungen durch den Verdauungsprozefs so rektifiziert würden, dafs sie, zum teil wenigstens, zur Resorption gelangten, Versuche an Tieren an. Indem wir den anatomischen Befund übergehen, führen wir an, dafs sich in dem Urin (550 ccm) eines mit zinnhaltigen Konserven gefütterten Hundes 0,00196 g, im Blute (96 ccm) und in den Lungen (58 g schwer) keine Spur, im Gehirn und Rückenmark (zusammen 72 g schwer) 0,0004 g, in der Leber (172 g schwer) 0,0007 g, in den Muskeln und im Herzen (371 g schwer) 0,0006 g Zinn vorfanden.

Die Analyse des Urins eines mit denselben Konservespargeln gefütterten Kaninchens ergab darin 0,0003 g  $\text{SnO}_2$ , Herz, Leber, Nieren, Milz, Gehirn und 104 g Muskelfleisch (Gesamtgewicht 169 g) lieferten 0,0004 g Zinn. BODLAENDER selbst afs innerhalb drei Tagen den Inhalt von zwei mit Spargel gefüllten kleineren Konservbüchsen (460, resp. 454 g), sowie 1213 g jener Aprikosen, deren Probe einen Zinngehalt von 0,0245 p. c. gezeigt hatte, ohne dafs eine Störung des Wohlbefindens eintrat. In 81 seines Urins fand sich 0,0035 g Zinn vor. Hierdurch war bewiesen, dafs durch den Genufs zinnhaltiger Konserven ein Teil des Zinns zur Resorption gelangt. Die Vff. kommen schlieslich zu dem Ergebnisse, dafs aus einem längere Zeit fortgesetzten Genufs der in verzinnten Blechbüchsen konservierten Speisen eine Schädigung der Gesundheit resultieren könne; sie halten die Frage durch die Versuche noch nicht für abgeschlossen, sondern wollen durch Veröffentlichung derselben nur die Anregung zu weiterem Forschen besonders nach der toxischen Wirkung des Zinns und der zinnhaltigen Speisen geben. (Sep.-Abdr. aus d. Ergänzungshefte zum Centralbl. f. allgem. Gesundheitspf. 1. Bonn.) —r.

**Angus Smith, Luft als sanitäres Agens.** (The Sanit. Rec. 5. 154—63. 15. Okt.)

**D. Welitschkowsky, Experimentelle Untersuchungen über die Verbreitung des Leucht-gases und des Kohlenoxydes im Erdboden.** Die auf Veranlassung PETENKOFER's angestellten Versuche bezweckten: 1. die Frage über die Unterschiede der Verbreitung von Gasen im Boden zur Sommer- und Winterzeit zu beantworten; 2. die Bedingungen ihrer Verbreitung und ihres Eindringens in die Wohnungen aufzuklären; 3. über die Schnelligkeit und die Art der Bewegung der Bodenluft im allgemeinen näheres zu erfahren (wie auch bereits von FODOR [Centralbl. 1875. 693] auf die Notwendigkeit solcher Ermittlungen hingedeutet wurde); und 4. endlich die Ursache zu ergründen, warum fast alle Vergiftungsfälle durch Leuchtgas infolge von Röhrenbrüchen auf der Strafsse im Winter vorkommen (83. 716).

Die erste Versuchsreihe ergab, dafs die Geschwindigkeit, mit welcher das Leuchtgas sich in horizontaler Richtung im Boden bewegt, in sehr weiten Grenzen schwankt. Die Strecke von einem Meter wurde in 1 Stunde 25 Min. bis 6 Stunden 30 Min., die Strecke von zwei Metern in 1 Stunde 55 Min. bis 10 Stunden 10 Min. zurückgelegt. Der Feuchtigkeitsgrad des Bodens übt keinen hemmenden Einflufs auf die Schnelligkeit der Verbreitung des Leuchtgases im Boden aus, ebensowenig konnte man einen Einflufs der Windrichtung auf den Gang des Leuchtgases im Boden wahrnehmen. Die Verbreitungsschnelligkeit ist dagegen mehr oder weniger von der Lockerheit der Erdmassen abhängig. Andere Versuche zeigten, dafs, so lange die unteren Bodenschichten kälter als die oberen sind, was im Sommer stattfindet, der Austausch der Bodenluft gegen die äufsere Luft nicht so energisch stattfindet, als im umgekehrten Falle, d. h. im Winter. Im Winter ist der Boden einer viel stärkeren Ventilation ausgesetzt, als im Sommer, weshalb die in den Boden eingeleiteten oder die daraus sich entwickelnden Gase im Sommer viel länger darin bleiben, als im Winter. Die Energie der Ventilation steht hauptsächlich unter dem Einflusse der Temperaturdifferenz zwischen der äufseren und der Bodenluft; die anderen Faktoren, wie Luftdruck, Windrichtung, Feuchtigkeitsgrad des Bodens haben nur eine nebensächliche Bedeutung für die Energie dieses Prozesses. Inbezug der Abhängigkeit des Konzentrationsgrades des Leuchtgases in der Bodenluft von der Dauer der Einleitung desselben in den Boden kann man auf grund der Versuche von WELITSCHKOWSKY den allgemeinen Schlufs ziehen, dafs im allgemeinen die Menge des im Boden vorgefundenen

Leuchtgases bei einer länger andauernden Einleitung desselben in den Boden zwar zunimmt, daß aber diese Zunahme nicht gleichmäßig nach allen Richtungen sich verbreitet, und daß sie nicht mit der Dauer der Einleitung proportional ist. Was die Richtung der Bewegung des Leuchtgases und der Bodenluft überhaupt anbetrifft, so existiert im Winter unter dem Einflusse der Temperaturdifferenz der äußeren Luft und derjenigen der Keller und Wohnungen, ungeachtet der stärkeren Ventilation des Bodens zu dieser Jahreszeit immer eine mehr oder weniger starke Strömung der Bodengase in der Richtung der geheizten Räume. So betrug der Leuchtgasgehalt der Bodenluft aus einem warmen Keller- raume in einer Entfernung von 10 m von der Gasquelle 0,71 p. c., und auf eine Entfernung von 13 m 0,39 p. c., während auf der entgegengesetzten Seite in einer Entfernung von 4 m von der Gasquelle der Gehalt der Bodenluft an Leuchtgas nicht 0,2 p. c. überstieg. Betreffs der Ursache des Eindringens von Leuchtgas in die Wohnungen verweisen wir auf PETTENKOFER's Vortrag (Centralbl. 1883. 716.) (Arch. f. Hyg. 1. 210—66. 30. April. München).

—r.  
**Podrysatzky**, Über das wirksame Prinzip des officinellen *Podophyllins*. Sowohl die Wurzel von *Podophyllum peltatum*, als auch das *Podophyllin* (das alkoholische Extrakt der Wurzel), enthalten eine harzige, amorphe, bittere und sehr wirksame Substanz, *Podophyllotoxin*. Letzteres besteht aus zwei chemischen Körpern, dem *Pikropodophyllin* und der *Pikropodophyllinsäure*.

Wie die Tierexperimente zeigen, beruht die brechenenerregende und abführende Eigenschaft des *Podophyllins* und *Podophyllotoxins* ausschließlich auf dem Gehalte an *Pikropodophyllin*.

In anbetracht des hohen Kostenpreises empfiehlt Vf. den Gebrauch des *Podophyllotoxins*, am besten in alkoholischer Lösung; bei der Verschreibung des Mittels muß man darauf Rücksicht nehmen, daß es durch einen Überschuf von Wasser und Alkalien gefällt wird. Bei internem Gebrauche tritt die Wirkung nach vier Stunden oder später auf, subkutan angewendet nach zwei Stunden. Des Vf's. eigene klinische Studien, wie auch die anderer Beobachter, und Versuche an Tieren führen ihn zu dem Schlusse, daß *Podophyllotoxin* ein sehr wirksames Heilmittel ist gegen Verstopfung, daß es von Kranken gut vertragen wird und selbst bei längerer Anwendung die Verdauung nicht stört. Es ist hauptsächlich am Platze bei chronischer Verstopfung infolge von Atonie und Trägheit des Darmes, bei katarrhalischem Ikterus und ähnlichen Zuständen. Die Größe der Dosen ist folgende: Für einen Erwachsenen 0,02 bis 0,027 pro dosi, 0,04 bis 0,054 pro Tag; für ein Kind 0,0006 bis 0,0012 pro dosi; die zweite Dosis ist nicht früher als acht Stunden nach der ersten zu verabreichen. Am besten wirkt das Mittel bei Erwachsenen, wenn man 0,14 g in 14,0 rektifiziertem Weingeiste löst und von dieser Lösung 30 Tropfen in einem kleinen Glase mit Wein giebt. Alkalien (wie Sodawasser etc.) sind während der Behandlung zu meiden. (Centralbl. f. Therap.; Pharm. Centralh. 24. 481.)

## 6. Mineralogische und geologische Chemie.

**L. Piedboeuf**, Über die *Petroleumgebiete Mitteleuropas*, besonders Norddeutschlands. (B.- u. H.-Ztg. 42. 521—24 und 533—35.)

**N. Joly**, Neue Untersuchungen zur Feststellung der wahren Natur des *Glairins* oder *Baregins* und die Bildungsweise dieser Substanz in den schwefelhaltigen Mineralwässern der Pyrenäen. (Ann. Chim. Phys. [5.] 30. 68—80; C.-Bl. 1883. 194.)

## Kleine Mitteilungen.

Über Retortenöfen mit Gasfeuerung, von FERD. FISCHER. (Schluß aus vor. Nr.). Wie sich z. B. aus folgender Zusammenstellung ergibt, entspricht der durch die höhere Temperatur der Feuergase bedingte Wärmeverlust bei 18,6 p. c. Kohlensäure und 595° für je 1 kg Koks 2020 cal oder 27 p. c. des Gesamtbrennwertes; bei 445° würde dieser Verlust nur 1500 cal oder 20 p. c. betragen:

| Öfen      |   | Zusammensetzung der Gase |                 |            |            | Temperatur<br>im<br>Schürsteine | Wärmeverlust<br>für je 1 kg<br>Koks | Prozente des<br>Gesamtbrenn-<br>wertes |
|-----------|---|--------------------------|-----------------|------------|------------|---------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------|
|           |   | Kohlens.                 | Kohlen-<br>oxyd | Sauerstoff | Stickstoff |                                 |                                     |                                        |
| KLÖNNE    | † | 18,6                     | 0               | 1,4        | 80,0       | 595°                            | 2020 cal                            | 26,9                                   |
|           |   | 10,6                     | 0               | 9,9        | 79,5       | 610                             | 3340                                | 44,4                                   |
| LIEGEL    | † | 16,0                     | 0               | 4,4        | 79,6       | 730                             | 2700                                | 36,0                                   |
|           |   | 13,0                     | 0               | 7,5        | 79,5       | 715                             | 3200                                | 42,6                                   |
| Stettiner | † | 18,9                     | 0               | 1,2        | 79,9       | 1160                            | 4000                                | 53,3                                   |
|           | † | 16,1                     | 0               | 4,4        | 79,5       | 1105                            | 4300                                | 57,3                                   |
|           |   | 18,3                     | 4,7             | 0          | 77,0       | 1220                            | 4400                                | 58,6                                   |
|           |   | 8,6                      | 0               | 12,0       | 79,4       | 900                             | 6000                                | 80,0                                   |

Der Einfluß des übermäßigen Luftzutrittes ergibt sich daraus, daß, wenn bei verschlacktem Roste und schadhaftem Mauerwerke der Kohlensäuregehalt auf 10,6 p. c. fällt, der Wärmeverlust sich, wie die Tabelle zeigt, auf 3340 cal steigert. Treffen aber beide Verlustquellen zusammen, wie in dem einen Falle beim Stettiner Ofen, 8,6 p. c. Kohlensäure und 900°, so steigert sich der Verlust sogar auf 80 p. c.

Bei unvollständiger Verbrennung, wie sie am letzten Tage der eine Stettiner Ofen mit 18,3 p. c. Kohlensäure und 4,7 p. c. Kohlenoxyd zeigte, ergibt sich der Wärmeverlust durch folgende Berechnung. Die Gesamtmenge der trocknen Verbrennungsgase für 1 kg Koks (vergl. Pol. J. 245. 400) ergibt sich zu  $0,927 : (0,23 \times 0,5395) = 7,47$  cbm, und daraus bei 30° warmer und mit Feuchtigkeit gesättigter Luft, da sie über Wasser streicht:

| 1 kg Koks giebt 1190 × spec. Wärme Wärmeverlust |          |     |           |
|-------------------------------------------------|----------|-----|-----------|
| Kohlensäure                                     | 1,37 cbm | 714 | 978 cal   |
| Kohlenoxyd                                      | 0,35     | 366 | 128       |
| Stickstoff                                      | 5,75     | 364 | 2093      |
| Wasserdampf                                     | 0,23 kg  | 571 | 131       |
| Brennwert d. Kohlenoxydes                       |          |     | 1071      |
|                                                 |          |     | 4401 cal. |

Die dem normalen Betriebe dieser Öfen entsprechenden Resultate, in der Tabelle mit einem † versehen, ergeben, daß durch die Verwendung der abziehenden Feuergase zur Vorwärmung der Luft bei den KLÖNNE'schen und LIEGEL'schen Öfen die Wärme gut ausgenutzt wird, während die Stettiner Öfen selbst im günstigsten Falle mehr als die Hälfte der gesamten Wärme durch den Schornstein entweichen lassen, so daß sie in dieser Beziehung kaum besser erscheinen, als gut bediente Retortenöfen mit gewöhnlicher Rostfeuerung. Für je 100 kg Kohlen sind dem entsprechend beim KLÖNNE'schen Ofen 13 kg, beim LIEGEL'schen 15 kg, beim Stettiner Ofen 19 kg und bei gewöhnlicher Rostfeuerung etwa 23 kg Koks erforderlich. Dieses günstige Resultat der Gasfeuerung ist wesentlich der sorgfältigen Betriebsleitung zu verdanken. Von einem Aufseher werden mit dem vom Vf. angegebenen Apparate täglich in den Generatorgasen Kohlensäure und Kohlenoxyd, in den Verbrennungsgasen Kohlensäure und Sauerstoff bestimmt und danach Schieberstellung u. dergl. geregelt. (Polyt. Journ. 249. 346–50.)

**Über den Einfluß der Beleuchtung auf die Luft in Theatern**, von M. von PETTENKOFER. Der Vf. hat im königl. Residenztheater zu München vergleichende Versuche über den Kohlensäuregehalt und die Temperatur der Luft bei Gas- und elektrischer Beleuchtung ausgeführt. Der Kohlensäuregehalt betrug bei leerem Hause zu Anfang des Versuches vier Zehntausendstel, dann bei:

|                                           | Im Parket | 1. Rang | 2. Rang |
|-------------------------------------------|-----------|---------|---------|
| Gasbeleuchtung nach einer halben Stunde   | 5         | 11      | 14      |
| „ „ „ Stunde                              | 6         | 10      | 20      |
| Elektrische Beleuchtung nach einer Stunde | 5         | 5       | 6       |

Bei besetztem Hause stieg die Kohlensäure auf 23 bei Gasbeleuchtung und auf 18:10 000 bei elektrischer Beleuchtung.

Die Temperaturbestimmungen im Theater ergaben folgende Resultate:

## Gasbeleuchtung.

|                 | 1. Versuch 2. Mai 1883. Leeres Haus. Temperatur im Freien 11,8° |         |         | 2. Versuch 6. Mai 1883. Volles Haus. Temperatur im Freien 11,5° |         |         |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------|---------|---------|-----------------------------------------------------------------|---------|---------|
|                 | Parket                                                          | 1. Rang | 3. Rang | Parket                                                          | 1. Rang | 3. Rang |
| Minimum . . .   | 15,2                                                            | 16,2    | 16,2    | 16,0                                                            | 16,8    | 21,6    |
| Maximum . . .   | 16,5                                                            | 19,4    | 25,4    | 22,2                                                            | 23,6    | 29,0    |
| Differenz . . . | 1,3                                                             | 3,2     | 9,2     | 6,2                                                             | 6,8     | 7,4     |

## Elektrische Beleuchtung.

|                 | 3. Versuch 29. Mai 1883. Leeres Haus. Temperatur im Freien 17,6° |         |         | 4. Versuch 10. Juni 1883. Volles Haus. Temperatur im Freien 15° |         |         |
|-----------------|------------------------------------------------------------------|---------|---------|-----------------------------------------------------------------|---------|---------|
|                 | Parket                                                           | 1. Rang | 3. Rang | Parket                                                          | 1. Rang | 3. Rang |
| Minimum . . .   | 16,6                                                             | 17,2    | 17,6    | 17,6                                                            | 18,0    | 18,8    |
| Maximum . . .   | 16,9                                                             | 18,0    | 18,5    | 19,6                                                            | 21,2    | 23,0    |
| Differenz . . . | 0,3                                                              | 0,8     | 0,9     | 2,0                                                             | 3,2     | 4,2     |

Vf. bemerkt dazu in der Beilage zur Allgemeinen Zeitung 1883. Nr. 177, daß die elektrische Beleuchtung allerdings an und für sich nicht im stande ist, die Ventilation des Theaters entbehrlich zu machen, daß sie aber eine geringere Lüftung desselben fordert als die Gasbeleuchtung, bei welcher die Ventilation nicht nur gegen die Luftverderbnis durch Menschen, sondern auch gegen die Hitze und die Verbrennungsprodukte der Flamme gerichtet werden muß, während sie es bei elektrischer Beleuchtung nur mit dem Atem und der Hautausdünstung der Menschen und deren Folgen zu thun hat. (Augsburger Allgemeine Zeitung 1883. Nr. 177 Beilage: Polyt. J. 249. 391.)

**Darstellung von Strontiumcarbonat aus Cölestin**, von HUBERT GROUVEN. [D. P.] Vermischung des Cölestinmehles mit Kaliummagnesiumsulfat und Steinkohlenmehl, Durchglühung dieses Gemenges bei Luftabschluß behufs seiner Verwandlung in Schwefelstrontium, Strontiumoxydhydrat, Schwefelkalium und Magnesia in gußeisernen oder thönernen Tiegeln in beliebigem Tiegelofen. Auskochen der geglühten Masse mit Wasser bei Luftabschluß behufs Gewinnung einer Lösung von Strontiumoxydhydrat, Schwefelstrontium und Einfachschwefelkalium. Eindampfung dieser Lösung unter gleichzeitiger Durchleitung von Kohlensäuregas bis zum Ende der Schwefelwasserstoffentwicklung behufs totaler Bildung von reinem Strontiumcarbonat und Kaliumcarbonat. (SCHEIBLER's Neue Ztschr. f. Rüb.-Z.-Ind. II. 113—14.)

**Neue Darstellungsweise des Dynamits**, von BOUTMY und FAUCHER. Das Verfahren ist weniger gefährlich, als das übliche, indem die Nitrierung des Glycerins in zwei Prozessen vorgenommen wird. Zuerst wird einerseits aus Glycerin und Schwefelsäure Glycerinschwefelsäure, andererseits eine Mischung gleicher Teile Salpeter- und Schwefelsäure dargestellt. Beide Flüssigkeiten werden dann zusammengebracht. Die Salpeterschwefelsäure absorbiert hierbei, um das Glycerin frei zu machen, ungefähr ebenso viel Wärme, als sie bei ihrer Bildung aufnimmt, sie wirkt also wie ein Abkühlungsmittel und der Prozeß vollzieht sich ohne besondere Temperaturerhöhung. Bei dem neuen Verfahren bildet sich das Nitroglycerin nicht so plötzlich wie früher, sondern langsam und stetig, lagert sich gut ab und kann schnell gewaschen werden; auch die Ausbeute soll größer sein. Die Vff. haben zur Verhütung von Explosionen auch den Gerätschaften alle Sorgfalt gewidmet und zur Sicherung der Arbeiter gegen die giftigen Dämpfe des Nitroglycerins und der Salpetersäure die besten Vorkehrungen getroffen. (Pol. Notizbl. 38. 299.)

**Brünieren feiner Eisenwaren**. Man löst 2 Tle. krystallisiertes Eisenchlorid, 2 Tle. fester, nicht flüssiger Spiessglanzbutter und 1 Tl. Gallussäure in möglichst wenig Wasser, etwa 4 bis 5 Tle., auf und reibt mittels eines Schwammes die betreffenden Gegenstände mit dieser Mischung ein. Alsdann läßt man dieselben an der Luft oder in leicht erwärmten Räumen trocknen, und wiederholt diese Operation mehrmals, wobei man nach dem Trocknen, wenn die Gegenstände durch die hervorgerufene Oxydation anfangen rau zu werden, die Gegenstände vor dem weiteren Einreiben mit einer feinen Stahlkratzbürste abbürstet; zuletzt reibt man dieselben mit einem Lappen und Leinölfarnis tüchtig ab, wonach die Gegenstände ein sehr schönes Aussehen zeigen. Die Farbe ist um so dunkler, je öfter und länger das Einreiben mit obler Mischung wiederholt wird. (Metallarbeiter; Deutsche Ind.-Ztg. 24. 378.)

**Untersuchung des Wassers auf entwicklungsfähige Mikroorganismen.** — Die Ministerialkommission für Beaufsichtigung der Berieselungsanlagen der Stadt Berlin hat das Reichsgesundheitsamt und Prof. TIEMANN ersucht, den Einfluß festzustellen, welchen die über die städtischen Rieselgrüter verteilte Spüljauche besonders auf die Beschaffenheit des Spreewassers ausübt. Über die zu diesem Zwecke angestellten Wasseruntersuchungen ist seitens der Obengenannten ein Bericht erstattet worden, welcher als Anhang zu den „Verhandlungen der Deutschen Gesellschaft für öffentliche Gesundheitspflege zu Berlin über Kanalisation und Berieselung in den Sitzungen am 29. Januar, 26. Februar, 19. März und 23. April d. J.“ wörtlich mitgeteilt ist.\*

In diesem Berichte ist eine neue, vom Gesundheitsamte zuerst angewandte Methode beschrieben, nach welcher die Wasserproben auf Mikroorganismen untersucht worden sind. Wir teilen aus dem zitierten Gutachten das Nähere über diese bakterioskopische Untersuchung der Wasserproben unseren Lesern mit.

Für die mikroskopisch-bakteriologische Untersuchung des Wassers wurden bei Entnahme desselben je 200 ccm in sorgfältig gereinigte, durch heißen Dampf desinfizierte, mit ebenso desinfiziertem Wappropf verschlossene Gefäße gefüllt. Zur Entnahme des Wassers diente eine vor jedesmaligem Gebrauche mit destilliertem Wasser mehrmals ausgespülte Pipette. (Wird das zu untersuchende Wasser aus damit gefüllten Flaschen entnommen, so muß der Inhalt der letzteren vor der Entnahme der Probe längere Zeit hindurch stark geschüttelt werden.)

Zur unmittelbaren mikroskopischen Prüfung wurde ein Tropfen des betreffenden Wassers, nachdem dasselbe stark geschüttelt war, auf ein Deckglas gebracht, letzteres mit dem nach unten gerichteten Tropfen auf einen hohlgeschliffenen Objektträger gelegt und bei 100 facher, darauf bei 500 facher Vergrößerung durchgemustert.

Es wurden ferner mehrere Deckgläschen mit einem Tropfen desselben Wassers versehen und zum Eintrocknen der Flüssigkeit an einem gegen Staub und sonstige Verunreinigungen geschützten Ort aufbewahrt. Nach dem Verdunsten des Tropfens, was nach 15—20 Minuten der Fall war, fand eine Färbung der den Deckgläschen anhaftenden trockenen Substanz mit Methylblaulösung statt; darauf wurden die Deckgläschen wiederum getrocknet, in Kanadabalsam eingelegt und alsdann bei 500 facher Vergrößerung untersucht. (Die im Wasser befindlichen Bakterien nehmen hierbei das Methylblau auf und sind unter dem Mikroskop leicht sichtbar.)

Um die Zahl der im Wasser befindlichen entwicklungsfähigen Mikroorganismen zu bestimmen, wurde eine entsprechende Menge Wasser mit flüssig gemachter und unmittelbar vorher in Siedehitze sterilisierter Nährgelatine vermischt. Die Menge des hierbei zu verwendenden Wassers musste durch Vorversuche bestimmt werden und schwankte zwischen  $\frac{1}{1000}$  Tropfen und zehn Tropfen. Die Tropfenzahl wurde stets mit derselben Pipette abgemessen; letztere war jedesmal mehrfach mit gekochtem, destilliertem Wasser und dann noch mehrere Male mit dem zu untersuchenden Wasser ausgespült. Die Pipette war graduirt; 1 ccm entsprach 22 Tropfen Wasser. Zur Mischung mit dem Wasser dienten bei jeder Untersuchung 10 ccm verflüssigter Gelatine, welche sofort auf einer horizontal gelagerten, vorher durch Hitze desinfizierten Glasplatte ausgebreitet wurden. Diese Manipulation wurde in einem kalten Raume ausgeführt, so daß die Gelatine nach wenigen Minuten erstarrte. Die Platte wurde hierauf in eine feuchte Glocke gelegt und in einem geheizten Zimmer aufbewahrt. Es entwickelte sich dann im Laufe von 40—60 Stunden eine der im Wasser enthaltenen Mikroorganismen entsprechende Anzahl von Kolonien in Form von mehr oder weniger großen, verschieden gefärbten, die Gelatine hin und wieder verflüssigenden Punkten und Tropfen. Die Zahl dieser Kolonien wurde in der Weise bestimmt, daß unter die Glasplatte eine zweite Glasplatte mit eingezähten Quadratcentimeter gelegt wurde.

Die zur Entwicklung gekommenen Kolonien wurden dann auf verschiedenen Stellen der Platte mit Hilfe des Mikroskops bei 30 facher Vergrößerung gezählt und hiernach die Durchschnittszahl derselben bestimmt. Die Anzahl der Quadratcentimeter, welche die Fläche der ausgebreiteten Gelatineschicht einnahm, wurde mit der genannten Durchschnittszahl multipliziert. Es ergab sich hieraus die Zahl der entwicklungsfähigen Organismen, welche in dem der Gelatine zugesetzten Quantum des zu untersuchenden Wassers enthalten war, so daß daraus die Zahl der in einem Kubikcentimeter dieses Wassers vorhandenen Keime berechnet werden konnte. Diese Zahl kann zwar nur einen Anspruch auf annähernde Richtigkeit machen; dieselbe fällt jedoch jedenfalls geringer aus, als es der Wirklichkeit entspricht, da mehrere unmittelbar zusammenliegende Keime in eine Kolonie zusammenfallen und manche Mikroorganismen, trotz der für die meisten Bakterien und Pilze sehr günstigen Beschaffenheit des Nährbodens, auf demselben nicht zur Entwicklung kommen werden.

Die in der Methode liegenden Fehlerquellen bewegen sich in sehr engen Grenzen: Bei

\* Als Festgabe für die zur X. Versammlung des deutschen Vereins für öffentliche Gesundheitspflege anwesenden Mitglieder desselben.

wiederholten Versuchen, in denen gekochtes, destilliertes Wasser auf einer Nährgelatine untersucht wurde, betrug die Anzahl der aus einem Kubikzentimeter dieses Wassers gezüchteten Kolonien vier bis sechs, eine Zahl, welche gegenüber der großen Anzahl von Kolonien, welche in den untersuchten Wasserproben zur Entwicklung gelangten, verschwindend klein ist.

Die beschriebene Methode giebt zwar in ihrer bisherigen Ausbildung kein absolutes Urteil über die Gesundheitsschädlichkeit eines Wassers; eine solche würde sich vielmehr erst klarstellen lassen durch eine Verimpfung der in den untersuchten Wassern gefundenen Bakterien auf lebende Tiere und Feststellung der eventuellen pathogenen Eigenschaften dieser Bakterien durch eine solche Verimpfung — eine Untersuchungsweise, welche noch einer der Zukunft vorbehaltenen Ausbildung bedarf. Es ist aber bekannt, daß überall da, wo die Bedingungen gegeben sind, sich in der Natur niedere organische Wesen ansiedeln, und daß diese Ansiedelung vornehmlich da beobachtet wird, wo sich Zersetzungen organischer Substanzen vollziehen. Wir finden diese niederen organisierten — dem Pflanzenreiche angehörenden — Wesen daher bei allen Gärungsvorgängen, und die erste Bedingung ihrer Existenz, ihrer Verbreitung und ihrer Fortpflanzung, ist, abgesehen von der Gegenwart der erforderlichen Wärmegrade, einer gewissen Feuchtigkeit u. s. w., das Vorhandensein einer passenden aus organischer Materie bestehenden Nährsubstanz.

Als ein besonderes Kriterium für die Beurteilung der Reinheit eines Wassers ist allgemein der Gehalt desselben an gelöster organischer Substanz anerkannt. Wenn daher ein Wasser viel belebte, organisierte und entwicklungsfähige Elemente (Bakterien) enthält, so ist zweifellos, daß in demselben auch eine hinreichende Quantität organischer, als Nährsubstanz für diese Wesen dienender Stoffe enthalten sein muß. Es liegt somit nahe, daß der Gehalt an entwicklungsfähigen, organisierten Keimen seiner Zahl nach einen Rückschluß auf den Gehalt eines solchen Wassers an organischer Materie gestattet. Es dürfte von Interesse sein, aus den im Bericht enthaltenen Versuchszahlen einige hier mitzuteilen:

In einem Kubikzentimeter der nachgenannten Wässer befand sich die nebenverzeichnete Anzahl entwicklungsfähiger Keime:

Spreewasser in der Stadt Berlin oberhalb der Panke 940 000; unterhalb der Panke 1 800 000; Spreewasser bei Bellevue 4 480 000; Spreewasser bei Charlottenburg 10 180 000; Wasserleitungswasser im Gesundheitsamte (Tegler Leitungswasser) 160—250; Wasser aus dem Tegler See 3740; Brunnenwasser aus verschiedenen Berliner Brunnen schwankte zwischen 40 und 160, erreichte aber in einigen Fällen 4000 und 12 000; Wasserleitung aus dem Strahlauer Wasserwerke, unfiltriert 125 000 (darunter 125 Gelatine verflüssigende); dasselbe Wasser nach der Filtration 120 (darunter 5 verflüssigende); Spüljauche aus dem Druckrohr in Falkenberg (unfiltriert) enthielt 38 000 000 Kolonien, darunter 980 000, welche die Gelatine verflüssigen.

In dem auf der Hygieneausstellung befindlichen Pavillon des Reichesgesundheitsamtes befinden sich die für die bakterioskopische Untersuchung des Wassers zur Anwendung gebrachten Apparate, ebenso einige darauf bezügliche Präparate; daselbst ausliegende kolorierte Karten zeigen in recht instruktiver Weise die von entwicklungsfähigen Keimen eines Wassers auf Nährgelatine hervorgebrachten Kolonien. Wir werden bei der demnächst in der Pharm. Centralh. erscheinenden Beschreibung dieses Pavillons Veranlassung nehmen, die KOCH'schen Methoden über die Untersuchung auf pathogene Mikroorganismen kurz zu besprechen und alsdann auch über die Anfertigung der erwähnten Nährgelatine Auskunft erteilen. (Pharm. Centralh. 24. 401—403.)

---

**Inhalt:** Bienstock, B., Bakterien der Fäces 809. — Bourquelot, Em., Maltose 809. — Bontmy und Faucher, Darst. von Dynamit 814. — Brünieren feiner Eisenwaren 814. — Dehérain, P. P., Einfl. des Kalium- und Natriumnitrates auf den Anbau der Kartoffeln 809. — Djakonow, D. J., Barometer 806. — Emmerich, R., Bestimm. der entwicklungsfähigen Luftpilze 809. — Fischer, F., Retortenöfen mit Gasfeuerung 812. — Gawalowski, A., Heberbürette 806. — Glasur irdener Geschirre 809. — Goldstein, M., Auswaschen von Flüssigk. 806. — Grouven, H., Darst. von Strontiumcarbonat aus Cölestin 814. — Gruber, M., Nachw. von Kohlenoxyd 809. — Joly, N., Glalrin oder Baregin 812. — Karavodin, V. V., Modifikation der TÖPLER'schen Luftpumpe 806. — Klement, C., Wasserbad mit konstantem Niveau 808. — Krukenberg, C. Fr. W., Gallenfarbstoffe und Melanine 809. — Marciano, V., Bildung beträchtlicher Mengen Alkohol bei der Brotgärung 808. — v. Mering, Wirkung von Kaliumchlorat 809. — v. Pettenkofer, M., Einfl. der Beleuchtung auf die Luft 813. — Piedboeuf, L., Petroleumgebiete Mitteleuropas 812. — Podryszatky, Podophyllin 812. — Rösing, Direkte Kupfer- und Silbergewinnung 807. — Smith, A., Luft als sanitäres Agens 811. — Stamm, Hygienische Wichtigk. des kalkfreien Wassers 809. — Stearn, Ch. H., Quecksilberluftpumpen 806. — Thomsen, J., Bestimm. der Bildungswärme organ. Körper 801. — Thorne, Apparat zur fraktionierten Destillation 808. — Ungar, E., u. Bodländer, G., Zinngehalt von aufbewahrten Nahrungsmitteln 810. — Untersuchung des Wassers 816. — Welitschkowsky, D., Verbreitung des Leuchtgases und Kohlenoxydes im Boden 811. — v. Wroblewski, S., und Olszewski, K., Verflüssigung des Sauerstoffes, Stickstoffes und Kohlenoxydes 809.

---

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Hierzu ein Beiblatt.

# Chemisches Centralblatt.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische u. technische Chemie.

1883.

Beiblatt.

19. Dezember.

Alle auf das Beiblatt bezüglichen Mittheilungen, Anfragen und Zusendungen sind zu richten an die Buchhandlung LEOPOLD VOSS in Hamburg, Hohe Bleichen 18.

Inserate werden mit 20 Pf. für die gespaltene, mit 40 Pf. für die durchlaufende Petit-Zeile berechnet. Bei größeren Inseraten und mehrmaligen Wiederholungen tritt entsprechende Ermäßigung des Preises ein. Beilagen nach Übereinkunft.

## Neu erschienene Bücher.

**Annalen der Oenologie.** Wissenschaftliche Zeitschrift für Weinbau, Weinbehandlung und Weinverwerthung. Unter Mitwirkung von Fachgenossen herausgeg. und redig. von Dr. A. Blankenhorn. IX. Bd. 3. Heft. gr. 8. Heidelberg. M. 5.20.

**Archiv für die gesammte Physiologie d. Menschen und der Thiere.** Herausgeg. von E. F. W. Pflüger. 33. Bd. 1 u. 2. Heft. gr. 8. Bonn. p. kpl. M. 20.—.

**Athenstaedt, W.,** Über die Einwirkung von Aethylenbromid auf Dimethylanilin. 8. Göttingen. M. 1.—.

**Brauer- und Mäler-Kalender,** deutscher, f. d. Jahr 1883—84. Hrsg. v. M. Krandaue. 3 Thle. 16. Frankfurt a. O. geb. u. geh. M. 4.—.

**Callmeyer, D.,** Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung des Cloins. 8. Göttingen. M. 1.—.

**Centralblatt für allgemeine Gesundheitspflege.** Ergänzungshefte, herausg. von Finkelnburg, Lent, Wolffberg. 1. Bd. (6 Hfte.). 1. Hft. gr. 8. Bonn. M. 1.80, für Abonnenten des Centralblattes halbjährlich M. 5.—.

**Diedrich, G.,** Über Oxydimorphin u. seine Wirkung auf den thierischen Organismus. 8. Göttingen. M. 1.—.

**Fehrman, F. J. P.,** Über die Wellenbewegung einer tropfbaren Flüssigkeit. 8. Göttingen. M. 1.—.

**Föhr, G. F.,** Die Phonolithe d. Hegau's, mit besonderer Berücksichtigung ihrer chemischen Konstruktion. gr. 8. Würzburg. M. 2.—.

**Fortschritte, die, der Physik im Jahre 1880.** Dargestellt von der physikal. Gesellschaft zu Berlin. 36. Jahrgang. 2. Abth., enth.: Optik, Wärmelehre, Elektrizitätslehre. Red. von Neesen. gr. 8. Berlin. M. 17.—.

— 3. Abth., enth.: Physik der Erde. Red. v. B. Schwalbe. gr. 8. ebenda. M. 10.—.

**Handwörterbuch, Neues, der Chemie.** Hrsg. von H. v. Fehling. 45. Lfg. gr. 8. Braunschweig. M. 2.40.

**Jahrbuch für das Berg- u. Hüttenwesen** im Königreich Sachsen auf d. J. 1884. Hrsg. v. C. G. Gottschalk. 1. Heft. gr. 8. Freiberg. p. kpl. M. 6.—.

**Kayser, E.,** Über Nitrosulphophenole u. Abkömmlinge. 8. Göttingen. M. —.80.

**Knuth, Dr. Paul,** Lehrbuch der Chemie für Maschinenisten u. Torpeder. Im Auftrage der kaiserl. Admiralität. Kiel. M. 3.—.

**Koch, F.,** Untersuchungen über die magnetischen Rotationserscheinungen. 8. Göttingen. M. 1.60.

**Brähler, P.,** Chemische Unterrichts-Briefe. 16. Brief. gr. 8. Leipzig. M. 1.—.

**Laubenheimer, Dr. Aug.,** Grundzüge der organischen Chemie. gr. 8. Heidelberg. M. 20.—.

**Leube, W.,** Über die Bedeutung d. Chemie in der Medicin. gr. 8. Berlin. M. 1.—.

**Neumann, G.,** Beobachtungen über Nitrophenole. 8. Göttingen. M. —.80.

**Reynolds, Dr. J. Emerson,** Leitfaden zur Einführung in die Experimental-Chemie. Autorisirte deutsche Ausgabe von G. Siebert. Mit vielen Abbildungen. 16. Leipzig. In Calico geb. I. Th. M. 2.—, II. Teil M. 3.—.

**Siebert, A.,** Das hydrodynamische Problem der pulsirenden Kugeln v. Bjerkens, verallgemeinert f. mehrfach ausgedehnte Räume. 8. Göttingen. M. 2.—.

**Siemens, F.,** Über die Vortheile der Anwendung hoch erhitzter Luft f. d. Verbrennung im Allgemeinen, sowie im Besonderen in Bezug auf die Verbrennung von Leichen und die Zerstörung organischer Überreste. Vortrag. 8. Berlin. M. 1.—.

**Thomson, J.,** Thermochemische Untersuchungen. 3. Bd. Wässrige Lösung und Hydratbildung. Metalle. gr. 8. Leipzig. M. 15.—.

**Überschau der berg- u. hüttenmännischen Literatur Deutschlands und des Auslandes, sowie verwandter Zweige.** Jahr. 1883. Nr. 1. gr. 8. Freiberg. M. —.80.

**Versuchs-Stationen, die landwirthschaftlichen.** Hrsg. v. F. Nobbe. 30. Bd.

(6 Hefte.) 1. Hft. gr. 8. Berlin. p. kpl. M. 12.—.

**Voelcker, J. A.**, Die chemische Zusammensetzung des Apatits, erschlossen aus zahlreichen eigenen vollständigen Analysen und ausgedrückt durch eine abgeänderte Apatit-Formel. gr. 8. Frankfurt a. M. M. 1.—.

**Wiedemann, G.**, Die Lehre der Elektrizität. 3. Bd. gr. 8. Braunschweig. M. 24.—.

**Wochenblatt**, Deutsches, für Gesundheitspflege u. Rettungswesen, hrsg. von P. Börner. Jahrg. 1883. Nr. 1. 4. Berlin. p. Novbr. u. Dezbr. M. 1.—.

**Zeckendorf, E.**, Über die Pathogenese d. Bauchtympanie, nebst Beiträgen zur Lehre vom Stoffwechsel bei d. Hysterie. Göttingen. M. —.80.

## Vermischte Notizen.

Im Anschluß an den Deutschen Verein gegen Mißbrauch geistiger Getränke hat sich in Berlin am 28. Novbr. ein Zweigverein gebildet. Der Verein hat den Zweck, dem Mißbrauch geistiger Getränke, insbesondere des Branntweins, mit allen zu Gebote stehenden Mitteln, und zwar ebensowohl in aufklärender und vorbeugender Weise, wie im Kampfe gegen das bereits zu tage getretene Übel zu steuern. Zu Mitgliedern zählen u. a. Geh. Rat Bardeleben, Dr. G. v. Bunsen, Rektor der Universität Prof. Kirchhoff, Geh. Rat Leyden, Geh. Ober-Reg.-Rat Struck, Geh. Rat Prof. Virchow. Die *Deutsche Wochenschrift f. Gesundheitspf. u. Rettungsw.* 1. No. 2 berichtet ausführlich über die konstituierende Versammlung dieses Zweigvereins. —

Der 5. internationale Kongress für Hygiene findet im Haag vom 21—26. August 1884 statt. —

In der Sitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft vom 26. November zeigte Schuchardt aus Görlitz Stücke von Kalium und Natrium vor, welches aus dem flüssigen Zustande in Kristallen erstarrt war. —

Von dem Organisations-Komitee der Sektion für Hygiene und öffentliche Medizin des im nächsten Jahre in Kopenhagen stattfindenden Kongresses sind 14 Fragen für die Diskussion vorgeschlagen worden, unter denen sich auch die folgenden finden: Welche Desinfektionsmittel müssen gegenwärtig als die wirksamsten und am meisten praktischen angesehen werden? Welche Vorkehrungen können durch die Gesetzgebung getroffen werden, um Unglücksfällen durch Gift und besonders durch Arsen und die jetzt so allgemein verbreiteten arsen-

haltigen Waren vorzubeugen? Die Anwendung der Spektralanalyse für forensisch-medizinische Fragen, besonders mit Rücksicht auf die sichere Erkennung der Kohlenoxydvergiftung. — Vorsitzender des Organisationskomitees der Sektion für Hygiene ist Dr. E. Hornemann, Schriftführer Dr. J. C. Lehmann. —

Apotheker Güttler in Wartha fand in dem Fleische zweier Dachse Trichinen vor. —

Beim Baskuntschak-See in Rußland hat man ein Schwefelerzlager, bei Moskau Amianth-Asbest und im Dnjepr ein mächtiges Bernsteinlager entdeckt. —

Der Vertrag zur Bildung eines Syndikates, welchem der Alleinverkauf der Chlorkalkium-Produktion übertragen werden soll, ist schon allseitig genehmigt und unterzeichnet worden. Derselbe kann jedoch erst dann in Kraft treten, wenn auch die Zustimmung zu demselben seitens des preussischen und des anhaltischen Fiskus erfolgt ist, welche sich diese bis zum 8. Dezember cr. vorbehalten haben. Erst wenn diese Genehmigung erfolgt ist, werden nähere Veröffentlichungen über den Inhalt des Vertrages angezeigt erscheinen. —

Nach den Erhebungen des italienischen Ministeriums des Innern ergibt die diesjährige Weinernte Italiens einen Gesamtertrag von 28,437 Millionen Hektoliter. Gegenüber einer Durchschnittsernte Italiens, die auf 27 Millionen Hektoliter beziffert wird, stellt sich sonach das diesjährige Ertragnis auf ca. 1 1/3 Millionen höher. —

Die zahlreichen für das in Berlin zu errichtende Hygiene-Museum eingegangenen Gegenstände werden im Auftrage der Museumskommission für die Überwinterung verpackt und magaziniert. —

Die alarmierenden Nachrichten über den Ende November stattgefundenen Erdbruch bei Stafsurt werden von der Direktion der Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall dahin berichtet, daß etwaige Schäden innerhalb 24 Stunden repariert werden könnten. —

Laut amtlicher Bekanntmachung bleibt der ermäßigte Finnische Eingangszoll von 5 Penni pr. Liespfund auf Chilisalpeter auch für das Jahr 1884 in Kraft. (*H. B. H.*) —

Die Harzer Werke zu Rübeld und Zorge, sind bekanntlich seit Jahren auf die Herstellung der für die Hochöfen an diesen Orten erforderlichen Holzkohlen durch Retortenköhlerien eingerichtet, in denen neben der Holzkohle die aus dem Holze zu gewinnenden Erzeugnisse (Holzgeist und Holzkalk) verarbeitet werden. Die Preise dieser Erzeugnisse sind nun im Laufe des vergangenen Geschäftsjahres derartig heruntergegangen, daß ein nicht unbedeutender Ausfall an Bruttoertragnis gegen



1881/82 eingetreten ist. Ursache des Rückganges ist Überproduktion. (H. B.-H.) —

Aus der Kommandit-Gesellschaft für Mühlenbetrieb, E. Schwellen in Liquidation in Harburg a. E. ist eine Aktien-Gesellschaft: „Harburger Mühlenbetrieb“ hervorgegangen. —

In der am 29. November in Stettin stattgefundenen Generalversammlung der Papierfabrik Hohenkrug wurde die Verteilung einer Dividende von 5 % = M. 50 pr. Aktie für das Geschäftsjahr 1882/83 beschlossen. —

Die Generalversammlung der Dortmunder Union, A. G. für Bergbau-, Eisen- und Stahl-Industrie hat am 3. Dezember die Verteilung einer Dividende von 5 % beschlossen. —

Neueren Nachrichten aus München zufolge hat Prof. v. Pettenkofer ein allerdings sehr langwieriges Verfahren gefunden, die Höllensteinflecke aus dem LIEBIG-Denkmal zu entfernen, so daß Hoffnung vorhanden ist, daß das Denkmal wieder gereinigt werden kann. —

Von dem Leiter der deutschen wissenschaftlichen Kommission zur Erforschung des Wesens und der Entstehung der Cholera, Geheimrat Dr. Koch, ist ein weiterer Bericht, datiert Suez, den 10. November 1883, an den Reichskanzler eingegangen. Die Kommission begibt sich nach Calcutta. —

Die Londoner Royal-Society hat die eine der beiden zur Verteilung gelangenden königlichen Medaillen dem Physiologen Dr. Burdon-Sandon in Oxford verliehen — Die Davy-Medaillen erhielten Marc. Berthelot in Paris und Julius Thomson in Glasgow; letzterer wurde vor einiger Zeit auch durch die Verleihung der Copley-Medaille geehrt. —

Prof. Abbé-Jena, bekannt durch das nach ihm benannte Refraktometer, ist von der Universität Halle - Wittenberg zum Ehrendoktor der Medizinischen Fakultät ernannt worden. —

Die American Chemical Society veranstaltete am 16. Oktober ein Bankett im Hotel Brunswick in New-York zu Ehren Prof. A. W. Hofmanns. Prof. Booth, der Vorsitzende obiger Gesellschaft, führte das Präsidium. Anwesend waren Prof. Horsford, Silliman, Johnson, Hunt, R. O. und C. A. Doremus, Chandler, Morton, Leeds, Whitehouse, Eggleston, die Herren Dr. H. Endemann, Havemeyer, Casamajor, Kalbfleisch und andre

Mitglieder der American Chemical - Society, sowie als Gast Prof. Vogel-Berlin.

Prof. Booth brachte den ersten Toast auf Hofmann aus, worauf dieser antwortete: Er hoffe, daß seine Dankbarkeit für diesen herzlichen Empfang nicht als leerer Worterguß aufgefaßt werde. Er sei erfreut die persönliche Bekanntschaft so vieler Männer machen zu können, die sich so hervorragende Verdienste um die Wissenschaft erworben hätten. Mit Prof. Horsford (dem Redner inzwischen über den Tisch hinweg die Hand gereicht hatte) sei er vor 40 Jahren bekannt geworden, als beide unter Liebig studierten. Der Vorsitzende habe in seiner Ansprache Redners Verdienste in viel zu rosigem Lichte geschildert, doch sei man in Amerika, im Anblick der Breite des Hudson, der Länge des Mississippi und der Höhe der Rocky Mountains geneigt, etwas zu überreiben.

Um einen chemischen Ausdruck zu gebrauchen, sei er während seines kurzen Aufenthalts in Amerika so mit Aufmerksamkeit und Freundlichkeit überschüttet worden, daß er sich im Zustande vollkommener „Supersaturation“ befinde. Sein Laboratorium habe er fast vergessen und zwar so sehr, daß, als er kürzlich im Yellow Stone Park gewesen und ihm eine der Geyserquellen einen ordentlichen Puff Schwefelwasserstoff ins Gesicht blies, er sich überaus glücklich fühlte. In Deutschland nehme man an, daß Amerika das Land der Selbsthilfe sei. Als er hierher gereist sei, habe er geglaubt, in dieser Richtung Erfahrungen zu sammeln und etwas lernen zu können, doch hätten ihn die Amerikaner auch dann von der Selbsthilfe abgehalten, wenn sie am Platze gewesen sei. Wenn in der Chemie ein Versuch mißglücke, so werde er wiederholt, und so werde auch er den Versuch wiederholen und Amerika wieder besuchen, wo er dann vielleicht ausgedehntere Studien in der Kunst der Selbsthilfe machen könne. Redner schloß mit einem Toast auf die Chemical-Society. — Prof. Horsford toastete auf die „Chemie“, Prof. Thurston vom Stevens-Institute in Hoboken auf die verwandten Wissenschaften. Andre ungebundene Reden folgten, bis man sich in früher Morgenstunde trennte.

Die glückliche Ankunft Hofmanns in Berlin haben wir bereits berichtet. (D. Amer. Apoth. Ztg.) —

 Dieser Nummer unsers Blattes liegen 2 Probebogen aus dem General-Register zum Chemischen Central-Blatt. 3. Folge. I—XII. Jahrgang (1870—1881) bei, welche wir gefälliger Beachtung empfehlen. Der Preis des General-Registers ist M. 30.—, dasselbe kann auch in 6 Lieferungen à M. 5.— nach und nach bezogen werden.

## Anzeigen.

# Condensationstöpfe

## Patent Klein.

Zu-  
vor-  
lässigste  
am  
Markte.



Werden  
auf  
 $\frac{1}{4}$  Jahr  
zur  
Probe  
geliehen.

500 Stück an eine einzige Fabrik  
geliefert.

**Klein, Schanzlin & Becker.**

Frankenthal (Rheinfalz).

Vertreter:

**M. H. Hartogh, Hamburg,**  
Neuerwall 16.

Verlag v. **Leopold Voss** in Hamburg, Hohe Bleichen 18.

# Lehrbuch

## der

# anorganischen Chemie

nach den

neuesten Ansichten der Wissenschaft  
auf rein experimenteller Grundlage.  
Für höhere Lehranstalten und zum Selbstunterricht  
methodisch bearbeitet

von

**Dr. Rudolf Arendt,**

Lehrer der Chemie an der öffentl. Handelslehranstalt zu Leipzig  
und Redakteur des Chemischen Centralblattes.

Dritte Auflage.

Lex. 8. XIV u. 578 S. Mit 258 Original-Holzschnitten  
und einer farbigen Spektraltafel. 1875.

Preis 7 Mark, 60 Pfennig.

Gebunden in Halbfranz 9 Mark.

# Kohlmann-Frerichs Rechentafeln zur quantitat.

## chem. Analyse.

212 S. gr. 8°. 1882. broch. 3 M. geb. 4 M. (Leipzig. J. A. Barth).

Ersparen alles Rechnen bei der quant. Analyse und sind in jedem  
Laboratorium unentbehrlich.

Verlag von **Friedrich Vieweg und Sohn**  
in **Braunschweig**.

(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)  
Soeben erschien:

# Neues Handwörterbuch der Chemie.

Unter Mitwirkung von Baumann,  
Bunsen, Fittig, Fresenius,  
Hell, Hofmann, Kekulé,  
Kolbe, Kopp, Wichelhaus u. a.  
Gelehrten bearbeitet und redigirt  
von Prof. Dr. **Hermann v. Fehling**.  
Mit in den Text eingedruckten  
Holzstichen. gr. 8. geh. 45. Lie-  
ferung. (Bd. IV. Lieferung 6.)  
Preis 2 M. 40  $\frac{1}{2}$

Verlag v. **Leopold Voss** in Hamburg, Hohe Bleichen 18.

# Über den

# Ursprung des Todes

von  
**Dr. Alexander Goette,**  
Professor in Rostock.

Mit 18 Original - Holzschnitten.  
gr. 8. Preis 2 Mark.

Verlag von **Joh. Ambr. Barth** in  
Leipzig.

Am 1. December 1883 erschien:

# THOMSEN, Jul.

## Thermochemische

# Untersuchungen. 3. Band:

## Wässrige Lösung und

## Hydratbildung. Metalle.

8°. XVI, 567 S. u. 6 lith. Tafeln.  
M. 15.—

- I. Band: Neutralisation u. verwandte  
Phänomene 450 Seiten und  
3 Tafeln. 1882. M. 12.—.
- II. „ Metalloide. 506 S. u. 1 Tfl.  
1882. M. 12.—.

Ein IV. Band: Organische Ver-  
bindungen wird das Werk abschliessen.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6-8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

## REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIV. Jahrgang.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**L. Cailletet**, *Erzeugung sehr niedriger Temperaturen mittels kontinuierlich wirkender Apparate*. Bei seinen früheren Versuchen über die Erzeugung sehr niedriger Temperaturen mittels Äthylens kondensierte der Vf. das Gas durch seine Quecksilberdruckpumpe, und sobald sich einige hundert Gramm in einem sehr widerstandsfähigen Rezipienten angesammelt hatten, projizierte er die Flüssigkeit durch einen Hahn auf den abzukühlenden Körper. Unter dieser Bedingung sinkt die Temperatur hinreichend stark, um Sauerstoff zu kondensieren, besonders dann, wenn man die Verdampfung des flüssigen Äthylens im Vakuum bewirkt, ähnlich wie FARADAY mit dem Stickoxydul verfuhr. Durch diese rasche Verdampfung des Äthylens gelang es WROBLEWSKI, eine Temperatur von  $136^{\circ}$  unter Null zu erzeugen. Projiziert man das Äthylens auf einen Körper, so nimmt diese äußerst flüchtige Substanz fast augenblicklich den Gaszustand an, und die Zustandsänderung ist so schnell, daß der abzukühlende Körper nicht Zeit hat, sich mit der siedenden Flüssigkeit in Temperaturgleichgewicht zu setzen. Man muß, um dies zu bewirken, sehr große Mengen von Äthylens anwenden, dessen Darstellung immerhin eine mühsame ist.

Um diesen Übelstand zu vermeiden, hat sich der Vf. schon seit längerer Zeit mit der Konstruktion von Apparaten beschäftigt, welche die Erzeugung von Temperaturen weit unterhalb des Siedepunktes des flüssigen Äthylens bei gewöhnlichem Luftdruck und die Erhaltung dieser Temperaturen während beliebig langer Zeit gestatten. Zu diesem Zwecke versuchte er die exzessive Kälte zu benutzen, welche durch die Ausdehnung kondensierter Gase entsteht, und konnte auf diesem Wege Gase verdichten, welche bisher für permanent galten. Er hat bei dem weiteren Verlaufe seiner Versuche einen vollkommen geschlossenen Stahlcylinder konstruiert, welcher ein schlangenförmig gewundenes Kupferrohr einschloß, dessen beide Enden aus dem Apparat hervorragten. Innerhalb jenes Cylinders wurde dann mittels eines besonders konstruierten Hahnes die Ausdehnung des zuvor in einem metallischen Rezipienten kondensierten Äthylens bewirkt. Zwei Kupferrohre, befestigt durch Schrauben, dringen durch das Innere des cylindrischen Gefäßes ein. Die eine derselben steht in Verbindung mit dem Aspirationsventil der Quecksilberdruckpumpe, welche hierdurch als Saugpumpe wirkt und ein fast vollkommenes Vakuum giebt. Durch die zweite Röhre dringt das Äthylens ein, welches in einem durch Methylchlorid gekühlten Rezipienten mittels der Kompressionspumpe verdichtet war. Hierdurch hat man einen Kreisprozeß, in welchem dieselbe Menge Äthylens zuerst kondensiert, dann unter niedrigem Druck ausgedehnt, hierauf von neuem verdichtet und abgekühlt wird, sich abermals ausdehnt etc., wobei durch den Akt der Ausdehnung die gewünschte Erniedrigung der Temperatur bewirkt wird. Dieser Prozeß dauert so lange fort, wie sich die Pumpe in Thätigkeit befindet.

Der Vf. zweifelt nicht daran, daß es mittels dieses Apparates möglich sein wird, flüssigen Sauerstoff in großen Mengen darzustellen. Wenn dies gelingt, so ist zu hoffen, daß man wiederum unter Benutzung dieses verdichteten Sauerstoffes als Abkühlungs-

mittel dahin gelangen wird, die sogenannten permanenten Gase bei gewöhnlichem Luftdruck zu kondensieren, um dann Gelegenheit zu erhalten, ihre Eigenschaften genauer zu studieren. (C. r. 97. 1115—17 [19.\*] Nov.)

#### 4. Organische Chemie.

**A. Meyer**, *Über das Suberin des Korkes von Quercus Suber*. Extrahiert man das Suberin mit Chloroform und Weingeist und behandelt das Extrakt mit alkoholischer Kalilauge, so findet man unter den Verseifungsprodukten hauptsächlich neben Glycerin Stearinsäure und eine neue Säure, die Phellonsäure  $C_{30}H_{48}O_8$  (Schmelzpunkt 96°). Das Suberin steht dem Japantalge sehr nahe, das neben Palmitin noch den Äther einer bei 95° schmelzender Säure enthält. (Ber. Deutsch. Bot. Ges. 1, Generalversammlung in Freiburg XXIX—XXX. [16. Oktober] November.) P.

**B. J. Grosjean**, *Zur Chemie der Weinsäure* (vgl. S. 38). Der Vf. fand, daß die bei der Darstellung der Weinsäure benutzte Umsetzung des schwefelsauren Kalkes und weinsauren Kalis zu schwefelsaurem Kali und weinsaurem Kalk sich auch umgekehrt vollzieht, wenn man weinsauren Kalk mit einem Überschuß einer konzentrierten Lösung von schwefelsaurem Kali kocht. Das entstehende Sulfat ist eine Doppelverbindung des Kalk- und Kalisalzes und kann nur in wässriger Lösung des schwefelsauren Kalis bestehen. Bei genügendem Überschuß an Kaliumsulfat ist die Umsetzung vollkommen. Wendet man schwefelsaures Natrium an, so findet in der Hitze ebenfalls eine vollständige Umsetzung statt. Der Überschuß an Natriumsulfat kann hierbei verhältnismäßig viel geringer sein als bei Kaliumsulfat; aber beim Erkalten scheidet sich eine große Menge des weinsauren Kalkes wieder aus. Wird eine so durch Doppelzersetzung erhaltene Lösung verdünnt und mit großen Mengen von Gips versetzt, so fällt alle Weinsäure als Kalksalz nieder.

Zur Bestimmung freier Schwefelsäure in Weinsäurelösungen, welche schwefelsauren Kalk enthalten, vermischt man dieselben mit Alkohol und entfernt den sich ausscheidenden schwefelsauren Kalk. Nachdem man dann die freie Säure mit einer konzentrierten Chlorcalciumlösung ausgefällt hat, löst man den schwefelsauren Kalk in Salzsäure auf, um etwa mit niedergefallenen weinsauren Kalk zu entfernen, und fällt die Lösung mit Chlorbarium aus. Bestimmt man schwefelsauren Kalk in weinsauren Salzen mit Chlorbarium, so erhält man ungenaue Resultate. Man verascht daher die Salze, oxydiert etwa entstandene Schwefelmetalle mit starker Salpetersäure und fällt den schwefelsauren Kalk mit Alkohol aus.

Will man Weinsäure als Weinstein mit Hilfe von zitronensaurem Alkali bestimmen, so erhält man ungenaue Resultate, da Weinsäure und zitronensaures Alkali eine Fällung geben, während sich Weinstein in Flüssigkeiten, welche Zitronensäure und zitronensaures Alkali enthalten, auflöst. Nach THOMSON erhält man nur dann scharfe Resultate, wenn sich die beiden Fehler genau aufheben. Derselbe versetzt die freie Schwefelsäure enthaltende Lösung der Weinsäure mit Chlorkalium und fällt mit zitronensaurem Alkali aus, rührt 10 Minuten und hält hierbei die Temperatur auf 10 bis 15°. Der Niederschlag wird mit einer 5 p. c. Lösung von Chlorkalium, welche mit Weinsäure gesättigt ist, ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht viel saurer als die Waschlösung ist. Man erhält in dieser Weise genaue Resultate, wenn man die nötige Menge von zitronensaurem Alkali zusetzt. Ist die Menge der Weinsäure und der Schwefelsäure annähernd bekannt, so kann man dieselbe berechnen; im anderen Falle muß man sie durch Vorversuche feststellen. Ist die Weinsäure mit viel Schwefelsäure vermischt, so ist es unzweckmäßig, dieselbe mit Natriumcarbonat zu neutralisieren, da sonst ein schleimiger Niederschlag entsteht. Ist noch Thonerde zugegen, so kann sich Alaun bilden, welcher kleine Mengen des Weinstein auflöst, und endlich muß man bei Gegenwart von Phosphorsäure und Thonerde den Weinstein schnell abfiltrieren, da sich sonst phosphorsaure Thonerde mit niederschlägt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 2. 338; Pol. Journ. 250. 371—72.)

**A. C. Ponder**, *Über die Kondensationsprodukte von Ketonen und Aldehyden*. (Chem. N. 48. 217.)

**D. Loiseau**, *Einwirkung von Kohlensäure auf Zuckerkalklösungen*. Über diesen Gegenstand hat der Vf. in Verbindung mit BOVIN schon vor beinahe zwanzig Jahren Versuche veröffentlicht (65. 478), welche bis jetzt aber wenig Beachtung gefunden haben. Diese Versuche wurden sowohl mit vollkommen klaren Lösungen, als auch mit solchen, die überschüssigen Kalk suspendiert enthielten, ausgeführt.

*Einwirkung der Kohlensäure auf klare Zuckerkalklösungen*. Eine Lösung, welche 10 p. c. Zucker enthielt, wurde mit Kalk bei 20—25° gesättigt, indem man sie mit überschüssigem Calciumhydrat längere Zeit in Berührung ließ und den ungelösten Kalk durch

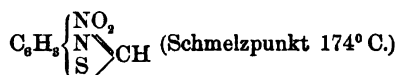
Filtration beseitigte. Bekanntlich zeigt eine solche Lösung folgende Eigenschaften. Sie giebt einen Niederschlag von dreibasischem Zuckerkalk, wenn man sie allmählich erhitzt, und andererseits einen Niederschlag von zweibasischem Zuckerkalk, wenn man sie genügend abkühlt. Läßt man Kohlensäure bei 20—25° darauf einwirken, so verhält sie sich ganz anders: eine relativ beträchtliche Menge des Gases kann absorbiert werden, ohne daß die Flüssigkeit ihr Aussehen verändert, wenn man dafür Sorge trägt, während der Einwirkung die Flüssigkeit fortwährend zu schütteln; wenn man aber überschüssige Kohlensäure auf die nicht erneuerte Oberfläche derselben Flüssigkeit einwirken läßt, so bildet sich ein weißes gelatinöses Produkt, welches sich anfänglich sehr leicht in der Zuckerkalklösung wieder löst. Nimmt man von dieser Flüssigkeit in verschiedenen Zeitpunkten der Kohlensäureeinwirkung Proben, und erhöht oder erniedrigt ihre Temperatur (bis 0°), so vermindert sich die Menge des abgeschiedenen zweibasischen, bez. dreibasischen Zuckerkalkes um so mehr, je länger die Kohlensäureeinwirkung gedauert hat, bis schließlich gar kein Niederschlag mehr entsteht. Hiernach widersetzt sich das vorhandene Calciumcarbonat der Fällung des Zuckerkalkes, und umgekehrt ist die Gegenwart von Zuckerkalk innerhalb der Lösung die Ursache, daß das Calciumcarbonat sich im Augenblick seiner Bildung nicht ausscheidet: Carbonat und Saccharat halten sich gegenseitig in Lösung.

Setzt man nun die Einwirkung der Kohlensäure noch länger fort und nimmt wiederum von Zeit zu Zeit Proben aus der Lösung, um sie zu erwärmen oder abzukühlen (bis 0°), so läßt sich konstatieren: 1. daß die Zuckerkalklösung fortfährt, bei Anwendung niedriger Temperaturen kein zweibasisches Saccharat zu liefern, 2. daß sie von neuem die Fähigkeit gewinnt, beim Erwärmen einen Niederschlag zu geben; dieser löst sich wie das dreibasische Saccharat wieder in seiner Mutterlauge, wenn man das Gemenge abkühlt, aber er besteht nicht aus dreibasischem Saccharat, denn er enthält eine relativ beträchtliche Menge von Calciumcarbonat zugleich mit Zucker und mit Kalk.

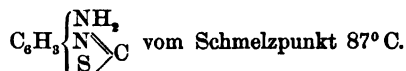
Verlängert man die Einwirkung der Kohlensäure noch weiter und schüttelt langsam, bis die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt, so nimmt die Trübung zu, und es tritt ein reichlicher und gallertartiger Niederschlag auf, welcher wie der vorhergehende Calciumcarbonat, Zucker und Kalk enthält; diese drei Substanzen sind derart miteinander verbunden, daß sie sich zugleich auflösen, wenn man sie mit ihren gleichen Volumen einer Zuckerkalklösung übergießt, welche noch nicht mit Kohlensäure in Berührung war. (C. r. 97. 1139—41 [19\*]. Nov.).

**H. Schmid.** *Arbeiten von G. Witz über die Oxydation der Cellulose.* (Pol. Journ. 250. 271—281.)

**Franz Mylius.** *Beitrag zur Kenntnis organischer Thiobasen. Über Diamidothiophenol und seine Derivate.* Als Ausgangspunkt benutzte Vf. das von Hofmann hergestellte Methenylamidophenylmercaptan, welches er mittels rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure nitrierte. Es entstehen zwei Nitrokörper, von denen der eine, welcher unter 100° schmilzt, im Zustande der Reinheit nicht erhalten werden konnte, wogegen der andere als *Nitromethenylamidophenylmercaptan* (Nitromethenylamidothiophenol) mit der Konstitution:



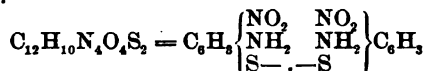
erkannt wurde. Reduziert man vorstehende Nitroverbindung mit Salzsäure und Zinn, so erhält man *Amidomethenylamidophenylmercaptan*:



Die Verbindung verhält sich in jeder Beziehung wie eine starke Base. Die Salze derselben färben sich in Lösung sehr bald blau (manches Mal auch rot, häufig entstehen Mischfarben). Eine intensive Blaufärbung bewirkt Eisenchlorid; nach einiger Zeit setzt sich dann der entstandene Farbstoff in Gestalt dunkler Flocken zu Boden. Platinchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Base einen amorphen Niederschlag, welcher sich sehr schnell braunfärbt; ganz ähnlich verhält sich Goldchlorid. Vf. stellte auch das Acetylderivat (Schmelzpunkt 84° C.) dar.

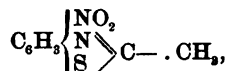
Digiert man obige Nitroverbindung vom Schmelzpunkt 174° C. mit erwärmter alkoholischer Kalilösung mäßiger Konzentration 15 Minuten auf dem Wasserbade, so läßt sich mittels viel Wasser und Salzsäure das freie *Nitroamidophenylmercaptan* (Sulphydro-nitränilin) aus der Lösung abscheiden. Dasselbe bildet orangefelbe platte Nadeln vom Schmelzpunkt 84° C. und löst sich in Alkalien leicht mit braunroter Farbe auf. Vf. beschreibt das Natrium-, Kalium-, Blei- und Quecksilbersalz dieses Mercaptans. Der Kör-

per oxydiert sich leicht; Eisenchlorid erzeugt einen Niederschlag, welcher zitronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 232° enthält und seinem Verhalten nach das *Disulfid* des Nitroamidophenylmercaptans:

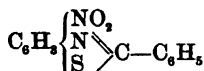


sein muß. Durch Kochen von Jodmethyl mit Natriumnitroamidophenylmercaptan konnte der Methyläther des letzteren, das *Nitroamidothioanisol*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{S} \cdot \text{CH}_3$  erhalten werden.

Wenn man das Nitroamidomercaptan mit konzentrierter Ameisensäure kocht, so erhält man unter Wasserabspaltung die Ausgangsverbindung dieser Versuchsreihe, das Nitromethenylamidophenylmercaptan (Schmelzpunkt 174°), zurück. Acetylchlorid erzeugt mit dem Nitroamidophenylmercaptan das *Athenylnitroamidophenylmercaptan*:



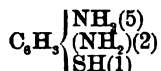
dessen Schmelzpunkt bei 175° C. liegt; in gleicher Weise kann man mittels Benzoylchlorid das *Benzenylnitroamidophenylmercaptan* (Schmelzpunkt 192°):



darstellen. Die Reduktion dieser Verbindung vollzieht sich sehr schwer, und konnte man dabei wiederholt einen deutlichen Geruch nach  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HS}$  wahrnehmen.

Die Reduktion des Nitroamidophenylmercaptans durch Zinn- und Salzsäure und Erwärmen lieferte das salzsaure *Diamidophenylmercaptan* (Sulphydrophenyldiamin)  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2)_2\text{SH} \cdot 2\text{HCl}$ , woraus durch tropfenweises Hinzufügen von Sodalaugé das Diamidophenylmercaptan in Freiheit gesetzt werden kann. Die Verbindung schmilzt bei 145° unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Vf. stellte auch hiervon die Verbindung mit Natrium, Kalium, Quecksilber und Säuren her. Die verdünnten Salzlösungen färben sich an der Luft blau, desgleichen mit Eisenchlorid, wobei ein Disulfid zu entstehen scheint.

Durch Einwirkung von Säuren, resp. deren Anhydride oder Chloride gelangt man zu denselben Kondensationsverbindungen, welche durch Reduktion der oben beschriebenen Nitroverbindungen entstehen. Beim Schmelzen des Diamidophenylmercaptans mit Kali wird Paraphenyldiamin erhalten. Das oben beschriebene Diamidophenylmercaptan muß nach MYLIUS:



sein. (Inaug. Dissert. 12. Mai. Berlin.)

**Paul Boesaneck**, *Zur Kenntnis der  $\alpha$ -Naphthoesäure: Das  $\alpha$ -Naphthoycyanid und seine Umwandlungen*. Ausser den bereits S. 149 aufgeführten Verbindungen beschreibt Vf. noch

die  $\alpha$ -Naphtylglycolsäure  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$

$\alpha$ -Naphtylessigsäure  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{COOH}$

$\alpha$ -Naphtylacetylchlorid und Amid  $\left\{ \begin{array}{l} \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{COCl} \\ \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CN} \cdot \text{CONH}_2 \end{array} \right.$

$\alpha$ -Naphtylacetonitril  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{CN}$

$\alpha$ -Naphtyläthyndiphenylamidin  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$

$\alpha$ -Naphtylmethyldiphenyldiamin  
( $\alpha$ -Naphtenyldiphenylamidin)  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$

(Inaug. Dissertat. 15. August. Berlin.)

P.

## 6. Mineralogische und geologische Chemie.

**E. Baumann und C. Schotten**, *Über das Ichthyol*. — Seit einiger Zeit wird unter dieser Bezeichnung in der Medizin ein Präparat gegen Rheumatismus und gewisse Krankheiten der Haut verwendet, welches man durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf das Destillationsprodukt eines bituminösen Gesteines darstellt; dieses Gestein findet sich in Seefeld in Tirol in mächtigen Lagern und enthält die Überreste vorweltlicher Fische und Seetiere. Das Ichthyol ist eine halbflüssige Paste von braunschwarzer Farbe,

welche sich in Wasser zu einer stark getrübbten Flüssigkeit löst, aus welcher es durch Salze nach Art der Seifen ausgesalzen wird; stärkere Säuren bewirken einen harzigen Niederschlag, welcher aus einer organischen Säure besteht, die an der Luft grauschwarz wird; sie ist wie das Ichthyol selbst stickstofffrei. Das Ichthyol ist das Natriumsalz dieser Säure, und ergibt sich nach den Analysen als einfachster Ausdruck für die Zusammensetzung des getrockneten Ichthyols die Formel  $C_{18}H_{36}S_2Na_2O_6$ , weshalb die Vf. vorschlagen, mit dem Namen Ichthyol nur das Rohprodukt, die Seefelder Öle, zu bezeichnen, das von den Ärzten verwandte Kunstprodukt hingegen als ichthyolsaures Natrium zu bezeichnen. Versuche an Tieren ergaben, daß das Präparat in einmaligen Dosen bis 12 g ohne Störung ertragen wird, daß bei Dosen von 18–24 g pro Tag starke Durchfälle eintreten, von welchen sich die Tiere bald erholten. (Monatsh. f. Dermatologie 2. 257.)

## 7. Analytische Chemie.

**David Lindo**, Über die Bestimmung von Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat, und über den Einfluss gewisser Reagenzien bei der Abscheidung dieser Säure von Basen. (Chem. N. 48. 217; 230–31 und 239–43.)

**H. Baubigny**, Bestimmung des Äquivalentes des Nickels mittels seines Sulfates. (C. r. 97. 951–55. [29.\*] Okt.)

**G. Bruel**, Massanalytische Bestimmung des Eisens mittels Natriumhyposulfit und Natriumsalicylat. Diese Methode ist auf die intensive Färbung begründet, welche durch Spuren von Ferrisalzen bei Gegenwart von Natriumsalicylat hervorgebracht wird, und zugleich auf die vollständige Entfärbung, welche durch die Reduktion zu Ferrosalz bewirkt wird. Letztere geschieht durch Natriumhyposulfit. Bekanntlich bildet sich in einer Ferrilösung, welche durch Salzsäure schwach angesäuert ist, nach Zusatz von Natriumhyposulfit eine farblose Doppelverbindung von der Zusammensetzung  $FeO, S_2O_2 + NaO, S_2O_2$ , und durch diesen Übergang wird die durch das Salicylat hervorgebrachte Färbung aufgehoben. Diese Reaktion ist von außerordentlicher Empfindlichkeit und gestattet, die Eisenmenge bis auf  $\frac{1}{2}$  mg genau zu bestimmen. Sie hat vor der Chamäleonprobe den Vorzug, daß sie durch den Einfluss der Luft nicht beeinträchtigt wird, da man mit Ferrisalzen und nicht, wie bei letzterer, mit Ferrosalzen arbeitet.

Bei der Ausführung des Versuches verfährt man folgendermaßen:

1. 1 g reines Eisen wird in 20 ccm Salzsäure unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und so lange gekocht, bis aller Chlorgeschmack verschwunden ist. Hierauf verdünnt man auf 1 l und hat somit eine Lösung, welche 0,001 g Eisen in 1 ccm enthält. 2. Man stellt sich eine Lösung von 1 Tl. Natriumhyposulfit in 1000 Tln. Wasser her.

Von der Eisenlösung werden 10 ccm in einen Kolben gebracht und mit dem vierfachen Volum destilliertem Wasser verdünnt, dann mit 0,10 g Natriumsalicylat versetzt und zum Sieden erhitzt. Hierauf läßt man die Hyposulfitlösung aus einer in Zehntelkubikzentimeter geteilten GAY-LUSSAC-Bürette tropfenweise zufließen. Die Färbung verschwindet allmählich. Wenn die Flüssigkeit nur noch eine kaum wahrnehmbare Rosa-farbe zeigt, liest man ab. Nimmt man an, daß 22 ccm Natriumhyposulfit gebraucht

wurden, um 0,1 g Eisen zu reduzieren, so entspricht 1 ccm  $\frac{0,01}{22} = 0,00045$  g; die Genauigkeit beträgt also  $\frac{1}{4}$  mg.

Hat man in dieser Weise den Titer der Hyposulfitlösung bestimmt, so läßt sich damit sowohl der gesamte Eisengehalt eines Salzes oder Mineralen, als auch die Menge von Ferrisalz neben Ferrosalz bestimmen. Im letzteren Falle muß man das Salz in schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser lösen und diese Lösung in zwei Teile teilen. Den ersten Teil bringt man auf 500 ccm und bestimmt in der angegebenen Weise das Ferrisalz; dann kocht man den zweiten Teil der Lösung mit einigen Kristallen von Kaliumchlorat, verdünnt auf 500 und verfährt ebenso. (C. r. 97. 954–55. [29.\*] Okt.)

**A. Deros**, Nachweis und Bestimmung von Zink und Blei in Eisenerzen. Es ist nicht immer leicht, kleine Mengen von Zink in eisenhaltigen Mineralien nachzuweisen, wenn man nicht gerade ein Spektroskop zur Verfügung hat. Das folgende, sehr empfindliche Verfahren gestattet mit Leichtigkeit, die Gegenwart von 0,5 mg Zink in 1 g des Mineralen darzuthun. Die salzsaure Lösung von 1 g Substanz wird allmählich unter Umrühren in überschüssiges Ammoniak gegossen. Nach dem Abkühlen bringt man sie zur Elektrolyse in eine Platinschale, welche den positiven Pol bildet; der negative Pol besteht aus einem kleinen Platinspatel oder in einem am Ende abgeplatteten Platindrahte. Der Strom muß stark genug sein, um 3–400 ccm Knallgas in einer Stunde zu entwickeln. Der Vf. benutzt hierzu acht CALLAUD'sche Elemente. Man muß sich von Zeit zu Zeit

überzeugen, daß die Flüssigkeit fortdauernd einen starken Ammoniakgeruch entwickelt. Nach Ablauf von drei oder vier Stunden wird der Platinspatel herausgenommen und mit destilliertem Wasser abgewaschen. Dann löst man den grauen Überzug, mit dem er sich bedeckt hat, mittels einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure, welche man in eine kleine Platinschale bringt; dazu setzt man einen Tropfen einer verdünnten Lösung von Kobaltchlorür, dampft ein und erhitzt zur lebhaften Rotglut. Wenn Zink zugegen war, so erhält man die charakteristische grüne Färbung, welche selbst noch bei 0,5 mg deutlich auftritt.

Um das Zink quantitativ zu bestimmen, wird die salzsaure Lösung von 1 g Mineral in eine Platinschale gegossen, welche überschüssiges Ammoniak enthält und dann das Gemenge, wie oben angegeben wurde, elektrolysiert. Für diesen Fall findet es der Vf. vorteilhaft, als negativen Pol ein Platinblech von 30 mm Weite und 40–50 mm Länge anzuwenden. Nach 12 Stunden ist das Zink vollkommen abgeschieden, worüber man sich übrigens noch dadurch vergewissern kann, daß man das Platinblech durch ein neues ersetzt. Jenes wird durch Eintauchen in destilliertes Wasser rasch abgewaschen, wobei man beachten muß, daß das Zink nicht sehr fest am Platinbleche haftet; hierauf bringt man letzteres in eine Kali- oder Natronlösung von 8–10° B. Das Zink löst sich darin, und die alkalische Flüssigkeit wird von neuem der Elektrolyse unterworfen. Hierzu bedient sich der Vf. eines von RICHE erdachten Apparates. Das Zink bildet dann auf dem zuvor tarierten Platinkonus einen grauen, fest anhängenden Niederschlag, und die Elektrolyse ist nach 6–8 Stunden vollendet. Man wäscht zuerst mit destilliertem Wasser, dann mit Alkohol, dann mit Äther, trocknet bei 90–100° und wägt. Die Resultate sind sehr genau. Bei dem Waschen mit destilliertem Wasser ist anzuraten, den Strom kontinuierlich fließen zu lassen.

Um Blei in Eisenmineralien nachzuweisen, wird 1 g Substanz höchst fein gepulvert und mit Salzsäure in einem konischen Glase übergossen. Dann bringt man ein Stück Kadmium von 3–4 g hinein und erhitzt gelinde, doch so, daß die Reaktion nicht allzu lebhaft wird. Sobald alle Gasentwicklung aufgehört hat, ist das Blei vollständig niedergeschlagen. Man dekantiert dann die Flüssigkeit vorsichtig und trägt dabei Sorge, daß nicht etwa einige Bleikörnchen, welche sich vom Kadmium losgelöst haben können, mit beseitigt werden. Nach gutem Abwaschen fügt man 5–6 ccm Salpetersäure hinzu, wodurch das Kadmium und das Blei gelöst werden. Das Ganze wird dann wiederum in den Apparat von RICHE gebracht, wobei man den Tiegel mit dem negativen Pole und den Platinkonus mit dem positiven Pole verbindet. Nach Verlauf von vier bis fünf Stunden ist das Blei vollständig als Superoxyd abgeschieden. Man wäscht dasselbe mit destilliertem Wasser, trocknet und wägt. Das Gewicht des Superoxydes, multipliziert mit 0,366, giebt genau das in dem Minerale enthaltene Blei.

Dieses Verfahren ist sehr einfach und empfindlich. Die braune Farbe des Superoxydes unterscheidet sich äußerst deutlich von der glänzenden Platinfläche, so daß man auch hier noch  $\frac{1}{2}$  mg Blei in 1 g Mineral bestimmt nachweisen kann.

Das Verfahren eignet sich auch zur Darstellung des Bleies in Bleierzen, doch muß es zu diesem Zwecke einige Modifikationen erlauben, worüber sich der Vf. später aussprechen wird. (C. r. 97. 1068–70. [12.\*] Nov.)

**George Olivier**, *Die Indigocarminprobe auf Zucker*. (Med. Surg. Rep. 49. 432–33.)

**Ehrlich**, *Sulfodiazobenzol, ein Reagens auf Bilirubin*. Versetzt man eine Lösung von Bilirubin in Chloroform je nach ihrer Konzentration mit dem gleichen oder doppelten Volum des EHRLICH'schen Reagens (im Liter 1,0 Sulfanilsäure, 15 ccm Salzsäure und 0,1 Natriumnitrit) und fügt soviel Alkohol hinzu als nötig, um eine homogene Flüssigkeit zu erzielen, so nimmt die gelbe Flüssigkeit je nach dem Bilirubingehalt eine mehr oder weniger satte Rotfärbung an. Fügt man tropfenweise konzentrierte Salzsäure hinzu, so erhält man einen Übergang zuerst in violett, dann blaviolett und schließlich reinblau. In stark alkalischer Lösung geht der blaue Farbkörper in grünlichblau, in neutralen, in schwachalkalischen oder schwachsauren Lösungen in rot über. Gießt man daher zu der sauren Lösung des blauen Farbstoffes vorsichtig Kaliumhydrat, so erhält man drei Zonen, unten eine grünblaue, in der Mitte eine schmale rote und oben eine reinblaue Zone. — Chloroform nimmt den Farbstoff aus der sauren Lösung teilweise mit grüner, aus der neutralen mit roter Färbung auf.

In stark gallenfarbstoffhaltigen Urinen, die mit obigem Reagens intensiv primäre Verdunkelungen zeigen, kann man den gleichen Farbkörper leicht dadurch finden, daß man den mit der Sulfodiazobenzollösung versetzten Urin stark mit Salzsäure ansäuert und mit Steinsalz sättigt. Nach mehreren Tagen wird der Niederschlag, der den Farbkörper enthält, abfiltriert, und kann man mittels desselben in den verschiedenen Lösungsmitteln die charakteristischen Färbungen herstellen. — Der Farbstoff ist nicht identisch mit *Cholecyanin*, welches durch Oxydation der Gallenfarben entsteht.



Die GMELIN'sche Reaktion wendet man an, wo es sich um den Nachweis von Gallenfarbstoffen im allgemeinen handelt, ist aber der Nachweis von Bilirubin erwünscht, so wird die beschriebene Prüfung angestellt. Es empfiehlt sich, zunächst den Urin mit dem gleichen Volum verdünnter Essigsäure und dann tropfenweise mit obigem Reagens zu versetzen. Tritt hierbei Verdunklung ein, so ruft ein weiterer Zusatz von Säuren (z. B. Eisessig) die für Bilirubin charakteristische Violettfärbung hervor. (Centrbl. f. klin. Med. 4. 721—23. 10. Novemb. Berlin.) —r.

**C. Husson**, *Nachweis von Blut in gewaschenen Kleidungsstücken*. Wenn mit Blut befleckte Leinwand sorgfältig gewaschen wurde, so ist es schwierig, die für den Nachweis von Blut charakteristischen Elemente darin aufzufinden. Hat man durch die mikroskopische Untersuchung weder Hämoglobin, noch Hämatin gefunden, so ist es gewagt, auf den Nachweis von Fibrin noch Schlüsse zu bauen. In diesem Falle aber kann es doch von Interesse sein, die größere Sorgfalt zur Evidenz zu bringen, welche der Angeklagte auf die Reinigung der befleckten Stelle im Vergleich mit den übrigen angewendet hat. Wasser genügt in der Regel nicht, um jede Blutspur zu beseitigen, sondern man muß mindestens Seife dazu anwenden, und wenn dann zum Auswaschen nicht sehr große Mengen Wasser benutzt wurden, so ist es möglich, Spuren von Seife noch in dem Stoffe nachzuweisen, ohne dadurch den Nachweis des Hämatins zu beeinträchtigen. Zu diesem Zwecke verfährt man folgendermaßen:

Man schneidet aus der verdächtigen Stelle des Stoffes ein Stück heraus, befeuchtet dasselbe in einem Uhrglas mit einigen Tropfen destilliertem Wasser und setzt das Ganze einige Stunden lang auf Sand von etwa 40°. Um die Austrocknung zu vermeiden, wiederholt man das Befeuchten währenddessen drei- oder viermal. Hierauf drückt man den Stoff mit einer kleinen Pincette aus, und das ablaufende Wasser zeigt dann schon durch seine Farbe, ob man hoffen darf, Hämatinkristalle darin nachzuweisen. Dieses Wasser wird tropfenweise auf einer Glasplatte verdampft, welche dann zur mikroskopischen Beobachtung dient. Hat sich hierbei die Flüssigkeit auf der Glasplatte zu weit ausgebreitet, so kratzt man den Rückstand auf eine kleine Stelle zusammen und nimmt ihn daselbst mit einem Tropfen einer einprozentigen Lösung von Jod- oder Chlorkalium auf. Der Stoff selbst wird wieder in das Uhrglas gebracht und mit einer kleinen Menge Eisessig behandelt, welchen man nach dem Ausdrücken des Zeuges auf dem ersten Rückstand eindampft unter Anwendung derselben Vorsichtsmaßregel. Man legt dann ein Deckgläschen auf, läßt etwas Eisessig dazwischen fließen, erhitzt bis zum Sieden und läßt abkühlen, während man die Platte schwach geneigt hält, so daß die nichtverdampfte Flüssigkeit nach der einen Ecke des Deckgläschens zusammenfließt. Wenn Hämatin vorhanden war, so erscheinen die Krystalle des Chlorhydrats; war Seife in dem Stoff enthalten, so bemerkt man gelbe Tröpfchen von Oleinsäure neben Margarinsäure, welche in sehr charakteristischen Nadeln krystallisiert ist. War viel Seife zugegen, so sind die Krystalle zu haarigen, baumförmigen Massen vereinigt. Wenn nur wenig Seife in dem Stoff enthalten war, so vereinigen sie sich zu zweien, oder zu kleinen fibrinösen Bündeln, welche einige Ähnlichkeit mit auf Zeugresten fixiertem Fibrin besitzen. Der Vf. macht besonders auf diesen letzteren Punkt aufmerksam, da diese entfernte Ähnlichkeit leicht zu Irrtümern Veranlassung geben kann. Man darf demnach aus einigen unter dem Mikroskop beobachteten Fibrinfasern ohne gleichzeitigen Nachweis von Hämatinkristallen oder Hämatinlinien noch nicht auf die Gegenwart von Blut schließen.

Wenn das Zeugstück groß genug war, um damit noch eine andere Gegenprobe anzustellen, so kann man ein zweites Stück ausschneiden. Dieses wird mit destilliertem Wasser gekocht, die angedrückte Flüssigkeit durch ein sehr kleines Filter filtriert, eingedampft und in einer Platinschale zur Trockne gebracht. Den Rückstand nimmt man mit einem Tropfen destillierten Wassers auf, welches bei Gegenwart von Seife ein kleines Stückchen empfindliches rotes Lackmuspapier an den Rändern bläuen wird. Hierdurch wäre zugleich das Alkali mit den Säuren der Seife nachgewiesen. (C. r. 97. 955—56. [29.\*] Okt.)

**G. Lunge**, *Einheitliche internationale Analysenmethode*. Bestimmung des Handelswertes gewisser Produkte. (Chem. Ind. 6. 253—58. 15. Aug. 289—90. (16. September.) Oktober. Zürich.)

## 8. Technische Chemie.

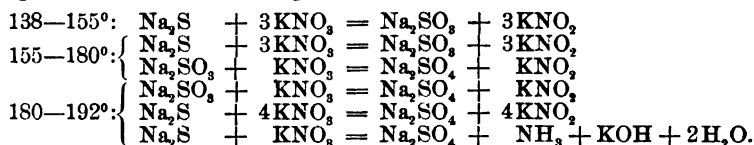
**Ladislav v. Wagner**, *Die Maisstärkefabrikation als ein neuer landwirtschaftlicher Industriezweig*. (Pol. J. 250. 173—82.)

**G. Lunge**, *Über die Oxydation der Schwefelverbindungen in der Fabrikation der kautschukischen Soda*. Auf Veranlassung LUNGE's hat J. H. SMITH eine gründliche, auf wissenschaftlichen Prinzipien beruhende Untersuchung der Vorgänge bei der Oxydation

der Schwefelverbindungen in Ätzlaugen durch Salpeter angestellt. Die Arbeit erstreckte sich auf Versuche über die Wirkung des Eisens, des Überschusses von Salpeter, einer nur genügenden Menge von Salpeter und salpetrigsaurem Salz auf Schwefelnatrium, schwefligsaures und thioschwefligsaures Natron, Zersetzung des letzteren beim Erhitzen für sich, alles mit oder ohne Gegenwart von Eisen, und auf die Analysen von wirklichen Produkten aus verschiedenen Fabriken.

Nach Beschreibung des allgemeinen Ganges der Versuche und der analytischen Methoden werden die Vorversuche über die Wirkung von Eisen auf Salpeter in siedender Ätzlauge geschildert. Während reine Ätznatronlösung sowohl für sich, als auch mit Eisen nur geringe, in beiden Fällen gleiche Mengen Ammoniak entbindet, findet bei Zusatz von Salpeter eine enorme Zunahme der Ammoniakentwicklung statt, variierend je nach der Art des Eisens, der Zeit des Kochens etc. Die Resultate dieser Versuche bilden eine vollständige Widerlegung von PARNELL's Behauptung, daß Eisen bei diesen Versuchen keinen Einfluß habe. Da nun im großen stets in eisernen Gefäßen gearbeitet wird, so erstreckten sich weitere Versuche auf die Beantwortung der Frage, ob nicht etwa das Material der Gefäße einen Einfluß auf die Reaktionen habe, was in der That sich herausstellte.

*Wirkung von überschüssigem Salpeter auf Schwefelnatrium. A. Bei Abwesenheit von Eisen.* Es wurde gefunden 1. daß bei Gegenwart von überschüssigem Salpeter, Abwesenheit von Eisen und möglichstem Luftabschlusse unter  $138^\circ$  gar keine Oxydation von Schwefelnatrium eintritt. 2. Oberhalb  $138^\circ$  beginnt eine langsame Oxydation von Schwefelnatrium zuerst zu Sulfit mit Reduktion des Nitrats zu Nitrit. Später tritt auch Sulfat, aber bis zu ca.  $170^\circ$  kein Ammoniak auf. 3. Von  $180^\circ$  an wird die Oxydation energischer; bei  $187^\circ$  ist das Sulfit vollständig in Sulfat umgewandelt, außerdem ist auch eine Menge desselben direkt aus Natriumsulfid entstanden. 4. Bei ca.  $190^\circ$  ist die Reaktion beendet, indem weder  $\text{Na}_2\text{S}$  noch  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  mehr vorgefunden werden. 5. Eine Bildung von Thiosulfat durch Einwirkung des Salpeters auf Schwefelnatrium war nicht zu konstatieren. 6. Der Salpeter wird unter diesen Umständen fast ganz zu Nitrit reduziert ( $98\frac{1}{2}\%$ , p. c.), Ammoniak wird nur in höchst unbedeutenden Mengen ( $1\frac{1}{2}\%$ , p. c. des Salpeters) und selbst spurenweise erst von  $170^\circ$  ab gebildet. Stickstoff bildet sich wenig oder gar nicht. Man kann die stattgefundenen Reaktionen folgendermaßen versinnlichen:



*Bei Gegenwart von Eisen.* 1. In Gegenwart von Eisen treten die Reaktionen früher ein; bei  $138^\circ$  sind schon 30 p. c. des Schwefels oxydiert, bei  $163^\circ$  ist die Oxydation beendet. Die Hauptoxydation des Sulfits zu Sulfat tritt etwa zu derselben Zeit wie früher ein. 2. Zuerst bildet sich Sulfit, dann Sulfat; Thiosulfat entsteht wenig oder gar keins. 3. Ammoniak entsteht in viel größerer Menge als bei A; der meiste Salpeter geht in Nitrit und nur ca. 10 p. c. desselben in  $\text{NH}_3$  und N über. 4. Zwischen Schmiede- und Gußeisen ist kein großer Unterschied in der Wirkung zu merken.

Vf. bespricht ferner die Wirkung einer eben hinreichenden Menge Oxydationsmittel auf Schwefelnatrium und die niederen Oxydationsstufen des Schwefels in Ätzlauge: Die Wirkung von Nitrit auf Schwefelnatrium und Natriumsulfid bei Gegenwart und Abwesenheit von Eisen, von Nitrit auf unterschwefligsaures Salz, von Salpeter auf Schwefelnatrium, auf schwefligsaures und unterschwefligsaures Salz und auf Mischungen der beiden letzteren. Schließlich teilt derselbe Analysen von Fabrikprodukten von der Darstellung von kautischen Soda mit.

Auf Grund der Untersuchungen lassen sich folgende Regeln als die günstigsten für den Fabrikbetrieb aufstellen: Man oxydiere zunächst alles Schwefelnatrium durch Luft-sauerstoff zu Thiosulfat. Die Oxydation desselben beschleunigt man durch Zusatz von Salpeter, und zwar fängt man mit dem allmählichen Salpeterzusatz an, sobald bei Erhöhung der Temperatur von neuem eine Reaktion auf  $\text{Na}_2\text{S}$  eintritt; dadurch vermeidet man den Salpeter zu lange in Berührung mit Eisen zu lassen, wodurch der Verlust an ersterem und die Abnutzung der Gefäße verringert wird. Mit dem Salpeterzusatz hört man, auf, sobald weder  $\text{Na}_2\text{S}$  noch Thiosulfat mehr vorhanden ist ( $300-360^\circ$ ). Unter diesen Umständen wird die günstigste Wirkung, nämlich die Bildung von Ammoniak als Hauptreaktion, erzielt werden. Der Theorie nach wäre das auch darum viel günstiger, weil man das Ammoniak wiedergewinnen könnte, doch sind die Hoffnungen des Vf. auf eine ökonomische Lösung dieses Problems nur schwache. Nach diesen Operationen hätte

man nun allen Schwefel als Sulfit, ein wenig schon als Sulfat. Schon durch Ausschöpfen der Salze wird man einen Teil des Sulfits neben dem Sulfat entfernen können; die Hauptmenge wird man beim Schmelzen oxydieren müssen, und zwar besser durch Einblasen eines *Luftstromes*, als durch Salpeter, der jetzt meist in Stickstoff übergehen würde. (Chem. Ind. 6. 298—317. Oktober. Zürich.) —r.

**J. Creutz**, *Verwertung des Zinks aus den Kiesabbränden*. Es handelt sich darum, aus den Kiesabbränden Chlorzink zu gewinnen. Zu diesem Zwecke werden dieselben nach ihrer möglichsten Verwitterung mit kaltem Wasser extrahiert, und die Lösung, die Zinksulfat enthält, mit der Chlorcalciumlauge zusammengeführt, die man als Nebenprodukt bei der Braunsteinregeneration erhält und welche ca. 15° B. zeigt. Es scheidet sich Gips ab, und es erfolgt die Bildung von Zinkchlorid. Diese Zinkchloridlösung, die noch Gips- und Zinksulfat neben Mangan- und Kobaltverbindungen enthält, wird mit etwas Chlorkalk gekocht, wodurch die letzteren gefällt werden. Bei weiterer Konzentration auf 48° B. scheiden sich die letzten Spuren Gips ab. Man erhält eine Lauge, welche nur aus Chlorzink neben wenig Zinksulfat besteht und ihrer Zusammensetzung nach dem Fabrikat entspricht, welches man durch Auflösen von Zink in schwefelsäurehaltiger Salzsäure bekommt. Besonders vorteilhaft ist diese Darstellung des Chlorzinks, wenn es darum zu thun ist, aus demselben Zinkoxydhydrat zu gewinnen, um alkalische Laugen zu entschwefeln. In diesem Falle fällt man das Hydrat aus der schwachen Chlorzinklösung direkt mit Kalk. (Chem. Ind. 6. 258—60. September.) —r.

**Berthelot**, *Über die Purpurfärbung der Alten*. (C. r. 97. 1111—15 [19.\*] Nov.)

**J. G. Hiller**, *Über die Verwendung des Katechu als Mittel gegen Kesselstein*. (Dtsch. Illustr. Gew.-Ztg. 48. 361—62.) —r.

### Aleine Mitteilungen.

**Kalkphosphatglas, das der Flußsäure widersteht**, von SIDOT. — Vor zwei Jahren waren zum ersten Male im Industriepalast in Paris beinahe transparente Blöcke eines von SIDOT am Lycée Charlemagne lediglich aus phosphorsaurem Kalk zusammengeschmolzenen Glases ausgestellt, das inzwischen soweit vervollkommen sein soll, daß es vollkommen hell und durchsichtig ist und, von anderem Glas nicht zu unterscheiden, seinen Hauptvorzug aber darin hat, daß es gegen Fluorwasserstoffsäure vollkommen widerstandsfähig ist. Als bestes Material dazu soll sich reiner saurer phosphorsaurer Kalk bewähren. Alle Versuche, das Fluor in freiem Zustande herzustellen, scheiterten bis jetzt an dem Mangel an Gefäßen, die durch Flußsäure nicht angegriffen werden, doch lassen die in dieser Richtung angestellten Experimente schließen, daß das Fluor ein gasförmiges Metalloid ist. Sollten die dem Kalkphosphatglas zugeschriebenen Eigenschaften sich bestätigen, dann ist wohl der Zeitpunkt nicht mehr fern, da man Fluor und ähnliche Substanzen in hinreichender Menge herstellen und so manche Lücke in unserem Wissen ausfüllen kann. (Union Pharm.; Pharm. Centralh. 24. 354.)

**Das Pasteurisieren des Bieres**, von M. LIKEY. Nach den Erfahrungen des Vf. muß konstatiert werden, daß lichte, fein gehopfte Biere (Pilsener, Bock, Ale, wie letzteres z. B. in Straßburg und Funkstadt erzeugt wird, sich nicht zum Pasteurisieren eignen; indem diese dadurch so sehr in ihrem Charakter verändert werden, daß sie kaum mehr zu erkennen sind. Der brotartige Geschmack und Geruch, die dunklere Färbung und der Verlust an Kohlensäure, den alle Biere durch das Pasteurisieren erhalten, resp. erleiden, vermindern und verdecken alle so geschätzten Eigenschaften derselben. Biere aus hoch- und starkgedarrtem Malze, mäßig gehopft, dunkelbernsteinfarbig, werden nach dem Pasteurisieren am wenigsten in ihrem Totalcharakter verändert scheinen. Jedes pasteurisierte Bier, auch das feinst filtrierte, fängt nach drei Monaten an, abzusetzen; dieser Absatz besteht nicht etwa aus Hefe, sondern aus Glutinkörpern; erwärmt man eine solche Flasche auf 50° R., so löst sich dieser Absatz fast vollkommen wieder auf, scheidet sich aber dann schon nach 14 Tagen aus. Pasteurisierte Biere trüben sich bei Temperaturniedrigung viel früher als gewöhnliche, und zwar kann dieser Unterschied bis 6° R. betragen. (Allg. Ztschr. f. Bierbr. u. Malzfabr. 1883. 680; Rep. anal. Chem. 8. 313.)

**Mineralproduktion der Kolonie Victoria in Australien**. Seit Entdeckung der Goldfelder im Jahre 1876 sind bis Ende des Jahres 1882 folgende Metalle und Mineralien gewonnen worden:

|                  |                  |              |                         |
|------------------|------------------|--------------|-------------------------|
| Gold             | 51 436 837 Unzen | im Werte von | 205 747 348 Pfd. Sterl. |
| Silber           | 215 817 „        | „            | 53 954 „                |
| Zinn             | 1 573 Tonnen     | „            | 355 498 „               |
| Kupfer           | 923 „            | }            | 100 915 „               |
| Kupferregulus    | 895 „            |              |                         |
| Kupfererz        | 60 „             |              |                         |
| Antimonerze      | 22 222 „         | „            | 167 247 „               |
| Bleierze         | 610 „            | „            | 4 922 „                 |
| Eisenerze        | 2 629 „          | „            | 8 636 „                 |
| Mineralkohlen    | 15 250 „         | „            | 16 333 „                |
| Porzellanerde    | 1 833 „          | „            | 7 444 „                 |
| Gips             | 28 „             | „            | 7 „                     |
| Magnetit         | 6 „              | „            | 12 „                    |
| Diverse Minerale | 508 „            | „            | 10 901 „                |
| Diamanten        | 108 Karate       | „            | 108 „                   |
| Saphire          | „                | „            | 630 „                   |

Die Goldproduktion ist in steter Zunahme und hat speziell im Jahre 1882 bei den Alluvialgruben 352 078 Unzen, und bei den Quarzgruben 512 532 Unzen betragen. Das Goldausbringen aus dem geförderten Quarze betrug 9 d 0,44 g, und aus den goldhaltigen Schwefelkiesen 2 Unz. 3 d 6,38 g pro Tonne. Im Laufe des Jahres 1882 wurden 254 neue Goldgruben-Aktiengesellschaften mit einem Aktienkapitale von 3 016 142 Pfd. Sterl. gegründet. In den verschiedenen Goldgruben der Kolonie waren im Jahre 1882 29 616 Europäer und 7274 Chinesen, zusammen 36 890 Arbeiter beschäftigt und 574 Dampfmaschinen mit 24 692 Elementen in Betrieb.

Das Areal goldhaltigen Bodens, auf welchem nach Gold gesucht wurde, betrug mit Schluss 1882 1299 $\frac{1}{4}$  engl. Quadratmeilen, und der Wert des von der Regierung für Grubenzwecke gepachteten Landes 7 394 167 Pfd. Sterl. (Österr. Ztschr. 31. 585—86.)

#### Nahrung und Leistungsfähigkeit des Menschen, von F. S. B. CHAMMONT.

Zur richtigen Ernährung des Menschen ist nicht nur erforderlich, daß er alle vier Arten der Nährmittel — Eiweiß, Fette, Kohlenwasserstoffe und Salze — in entsprechender Menge sich zuführt, sondern er befindet sich um so wohler, wenn er die einzelnen Nährstoffe in wechselnder Zusammensetzung genießt. So bedarf er von Albuminaten Eiweiß, Faserstoff, Kleber und Casein; das Fett führt er in Gestalt von Butter, Speck, Talg oder Öl ein; die Kohlenwasserstoffe als Weizenstärke, Kartoffeln, Reis, Erbsen, Rohr- und Milchzucker. Man vermag wohl eine Zeit lang das Leben nur durch Eiweißstoffe zu unterhalten; allein dies geschieht auf Kosten der Gewebe, besonders des Fettes. Ebenso läßt sich mit Fett und Kohlehydraten einige Zeit auskommen; bald aber stellen sich Folgen der einseitigen Ernährung ein.

Der menschliche Körper gleicht vollständig einer Maschine: Soll diese eine gewisse Arbeit verrichten, so bedarf sie hierfür einer gewissen Menge Kohle, um die erforderliche Leistungsfähigkeit durch die Kraft des Dampfes zu erlangen. Die erforderliche Kohlenmasse hängt sowohl von der Art der Leistung als von der Geschwindigkeit, mit welcher sie zu geschehen hat, ab. Aber ein bemerkenswerter Unterschied zwischen Mensch und Maschine besteht darin, daß letztere, wenn sie nicht thätig ist, keiner Speisung mit Brennmaterial bedarf, und daß sie zur Zeit einer Ausbesserung nicht arbeitet; im menschlichen Körper dagegen findet eine immerwährende Abnutzung und Ausbesserung oder Neubildung statt, ohne daß seine Arbeit unterbrochen würde, während er andererseits auch bei anscheinender Ruhe immer Stoffe verbraucht. Man kann deshalb das Heizmaterial, die Nährstoffe des Menschen nach zwei Richtungen unterscheiden: die welche zur Unterhaltung des Lebens und die, welche zur Erzeugung von Arbeitskraft verbraucht werden. Bei Besprechung der Nahrungsmengen ist zunächst auf den Wassergehalt derselben Rücksicht zu nehmen. Jedes Nahrungsmittel — mit Ausnahme vielleicht des trockenen krystallisierten Zuckers — enthält Wasser, welches verdunsten kann, ohne daß die Zusammensetzung des fraglichen Nährmittels dadurch wesentlich geändert würde. Den größten Wassergehalt besitzen saftige Gemüse, den geringsten Biscuit, Mehl, Butter, Zucker etc. In jedem Pfund Brot genießen wir 10 Unzen feste Stoffe und 6 Unzen Wasser, in jedem Pfund Fleisch nur 4 Unzen feste Stoffe und 12 Unzen Wasser, ebenso in Kartoffeln, während wir in Kraut und ähnlichen Gemüsen nur 2 Unzen feste Stoffe auf 14 Unzen Wasser haben, also mehr als in guter, ungetaufter Milch. Sogenannte feste Nahrung enthält über die Hälfte (60 p. c.) Wasser, und bei Berechnung der nötigen Nahrungsmenge ist eine annähernde Kenntnis der Zusammensetzung und des Wassergehaltes der Nährmittel unerlässlich. Wenn man von so und soviel Eiweiß, Fett oder Kohlehydraten spricht, so versteht man darunter diese Bestandteile rein und wasserfrei; stellt man zum Beispiel fest, ein Mann bedürfe täglich 20 Unzen (1 $\frac{1}{4}$  Pfund) wasserfreie Nahrung, so muß man noch die 30 Unzen Wasser hinzurechnen, welche in den Nahrungsmitteln enthalten, so daß er in Wirklichkeit 50 Unzen oder über 3 Pfund Nährmittel bedarf.

LYON PLAYFAIR hat genaue Berechnungen darüber aufgestellt, welche Nahrungsmenge hinreichende, einen Menschen mittleren Gewichtes im Zustande absoluter Ruhe am Leben zu erhalten, und hat 15 Unzen, also etwa  $2\frac{1}{4}$  Pfund gewöhnlicher Nahrung, festgestellt. Wenn man nicht in völliger Ruhe verharret, aber auch keine Anstrengungen ausführt, genügen 16 Unzen oder  $2\frac{1}{2}$  Pfund, darunter müssen 2 Unzen Eiweiß, 1 Unze Fett, 12 Unzen Kohlenwasserstoffe und  $\frac{1}{2}$  Unze Salz sein. Diese Menge ist nötig, um die innere Arbeit des Organismus, Atmung, Blutlauf und die beständig vor sich gehenden chemischen Veränderungen zu unterhalten; der Mensch bedarf also ungefähr  $\frac{1}{60}$  seines Körpergewichtes an gewöhnlichen Nahrungsmitteln, um am Leben zu bleiben und nicht an Gewicht zu verlieren. Dem entgegen ließen sich allerdings Beispiele anführen, daß Menschen lange Zeit mit viel weniger Nahrung auskamen, ja sogar zeitweise ohne jegliche Nahrung blieben, vor allem der berühmte TANNER, welcher angeblich 40 Tage nur von Wasser lebte, während er nach PLAYFAIR's Berechnung 100 Pfund Nahrung verbraucht haben sollte. Auch andere Fälle beweisen, daß der Mensch, unter besonderen Verhältnissen, längere Zeit mit sehr geringer Nahrungsmenge auskommen kann, ohne völlig zu unterliegen, aber sicherlich nicht, ohne an Körpergewicht zu verlieren. Eine wesentliche Bedingung dazu ist äußere Wärme oder wenigstens Schutz vor Wärmeverlust des Körpers. Man darf indessen nicht vergessen, daß derartige Fälle eine Ausnahme bilden und bei Anstellung allgemeiner Verhaltensmaßregeln nicht berücksichtigt werden dürfen.

Bei der chemischen Veränderung, welche im Körper vor sich geht, wird der Kohlenstoff in Kohlensäure umgewandelt, welche durch die Lungen entweicht, gerade wie der Rauch durch den Kamin eines Feuerherdes. Nun ist berechnet worden, daß ein Mensch von etwa 150 Pfund Gewicht binnen 24 Stunden  $15\frac{1}{4}$  Kubikfuß Kohlensäure abgibt. Jeder Kubikfuß Kohlensäure entspricht einer Ausgabe von 160 Fußtonnen Arbeitsleistung, und  $15\frac{1}{4}$  durch 160 multipliziert ergibt täglich 2440 Fußtonnen Arbeitsleistung. Man kann diese Berechnung auch mittels der Körpertemperatur ausführen und gelangt dadurch zum gleichen Ergebnis. Die normale Körpertemperatur beträgt  $98,40^{\circ}\text{F}$ , während die Lufttemperatur in der Regel nicht über  $50^{\circ}\text{F}$  beträgt. Nimmt man den Unterschied zu  $48^{\circ}$  an, und nimmt man ferner an, daß ein Körper von 150 Pfund Gewicht Wärme in demselben Verhältnis verbraucht wie Wasser, welches 90 Pfund des Körpers ausmacht, so ergibt  $150 \times 48 \times 775 = 2240 = 2481$  Fußtonnen Arbeitsleistung, also nur ein Unterschied von 41 Fußtonnen gegenüber der Kohlensäurebestimmung. Wenden wir uns nun zu den von PLAYFAIR aufgestellten Nahrungsmengen, so finden wir da die folgenden Zahlen:

|                              |                    |                 |
|------------------------------|--------------------|-----------------|
| Eiweißstoffe . . . . .       | $2,5 \times 173 =$ | 432             |
| Fett . . . . .               | $\times 378 =$     | 378             |
| Kohlenwasserstoffe . . . . . | $12 \times 138 =$  | 1656            |
| Summa                        |                    | 2466 Fußtonnen. |

Die Übereinstimmung in diesen Zahlen beweist, mit welcher Genauigkeit PLAYFAIR's Berechnungen aufgestellt sind.

Allein der Mensch soll nicht ein bloßes Pflanzenleben führen, sondern er soll wirkliche sichtbare Arbeiten vollbringen, und das kann er nur, wenn er durch Nahrung die dazu nötige Kraft erhält. Schwingt jemand den Hammer und hebt ihn bei jedem Schläge um vier Fuß, so ist jeder Schlag gleich 56 Fußpfund oder  $\frac{1}{10}$  einer Fußtonne; demnach entsprechen 40 solcher Schläge einer Fußtonne, eine Tagesarbeit von etwa 12000 Schlägen 300 Fußtonnen. Dies ist aber keineswegs die größtmögliche Leistung. Wenn jemand ein Gewicht von 90 Pfund binnen 24 Stunden 12000 mal um  $\frac{1}{2}$  Fuß in die Höhe hebt, so ist dies gleich 7,23 Fußtonnen. Die durchschnittliche Arbeitsleistung für mittelstarke Menschen dürfte 600 Fußtonnen betragen, aber dies kann nur eine beschränkte Zeitdauer hindurch geleistet werden. Es wird gewöhnlich folgende Aufstellung angenommen:

|                        |                           |
|------------------------|---------------------------|
| Leichte Arbeit . . .   | 150—200 Fußtonnen täglich |
| Mittlere Arbeit . . .  | 300—350 „ „               |
| Strenge Arbeit . . .   | 450—500 „ „               |
| Schwerste Arbeit . . . | 500—600 „ „               |

Was das bedeutet, wird vielleicht besser verstanden, wenn man angiebt, welche Wegstrecke statt dieser Arbeit zurückgelegt werden könnte. Ein Mann, welcher bekleidet 160 Pfund wiegt, verrichtet bei mäßig schnellem Gehen (drei englische Meilen in der Stunde) auf ebenem Boden pro Meile etwa 19 Fußtonnen Arbeit, eine leichte Tagesarbeit entspricht somit 8—10 Meilen, mittlere Arbeit ist gleich 16—18; — strenge gleich 24—27, — und schwerste Arbeit gleich 27 bis 32 Meilen. Das letztere ist eine Leistung, welche wenige Menschen sechs Tage hintereinander ausführen möchten. Das Verhältnis ändert sich noch, wenn die Schnelligkeit oder das zu tragende Gewicht an Kleidung oder Gepäck vermehrt ist, oder wenn das Gehen längere Zeit fortgesetzt wird. Berufsmäßige Fußgänger wie WESTON, GALE, O'LEARY haben erstaunliche Leistungen

vollbracht. In einem Wettkampfe zwischen WESTON und O'LEARY legte ersterer 1750, letzterer 1900 Fußtonnen pro 24 Stunden zurück; GALE, welcher in 1000 Stunden 1500 Meilen machte, lieferte sechs Wochen lang täglich eine Arbeitsleistung von 560 Fußtonnen. Noch größer war die Leistung der Schlittenmannschaft bei der arktischen Expedition von Nares, welche noch dazu unter den ungünstigsten äußeren Verhältnissen stattfand. Die Kraft für solche Leistungen muß durch die Nahrung geliefert werden, und ist diese unzulänglich, so geschieht sie auf Kosten des Körpers. Jede Vermehrung der Arbeit bedingt Vermehrung der Nahrungsmenge. Die wissenschaftlich längst feststehenden Anforderungen an eine richtige Ernährung werden leider im praktischen Leben noch nicht überall befolgt, und ist z. B. die Beköstigung in Gefängnissen und anderen öffentlichen Anstalten meist unzureichend. Auch die Kost der Soldaten ist in fast allen europäischen Heeren ungenügend, besonders hinsichtlich der Eiweißstoffe und Fette, wie folgende Aufstellung erweist.

|        | England | Frankreich | Preußen | Österreich | Normalkost |
|--------|---------|------------|---------|------------|------------|
| Eiweiß | 3,86    | 4,33       | 4,02    | 3,73       | 4,6        |
| Fette  | 1,30    | 1,27       | 1,09    | 1,64       | 3,0        |
| Stärke | 17,43   | 18,04      | 19,62   | 17,00      | 14,3       |
| Salze  | 0,81    | 1,00       | 1,50    | 1,00       | 1,1        |

Auffallend ist hierbei wie überall der gleiche Mangel an Fetten herrscht, dem der englische Soldat durch Beschaffung aus eigenen Mitteln abhilft; dem französischen und deutschen ist dies bei seinem geringen Sold nicht möglich. In Kriegszeiten wird die Kost, den größeren Anstrengungen entsprechend, wesentlich verbessert.

Was die von vielen Seiten empfohlene ausschließliche Pflanzenkost anlangt, so ist dies mehr eine Frage der Gewöhnung und Verdauung. Das Pflanzenreich liefert wohl alle zur Ernährung nötigen Bestandteile, und es enthalten z. B. Erbsen und Bohnen mehr Stickstoff als Fleisch, allein ihr fortgesetzter Genuß erzeugt bald Verdauungsbeschwerden und widert an. Das haben auch die Deutschen im letzten Kriege mit ihrer berühmten Erbsenwurst erfahren. Weizen, Mais und Gerste sind nahrhaft, enthalten aber zu viel Stärke, um für sich allein ein gutes Nahrungsmittel zu bilden. In kälterem Klima stellt sich dem ausschließlichen Genuß von Pflanzenkost der geringe Fettgehalt entgegen. In warmen Ländern ist dieser leicht durch Öl zu ersetzen, im Norden wäre man auf Rübsamen, Leinsamen und Senfsamen angewiesen, die gerade nicht zu den schmackhaftesten Nahrungsmitteln gehören. Wer sich Vegetarianer nennt und Milch, Butter, Käse und Eier genießt, segelt unter falscher Flagge und ist nicht Pflanzenesser, sondern nur Nichtfleischnesser.

Von großer Bedeutung für die Ernährung sind die getrockneten konzentrierten und konservierten Nahrungsmittel; doch haben sie mehrfach zu dem Irrtum Veranlassung gegeben, daß Unwissende glaubten, mit äußerst geringen Mengen derselben auskommen und die Größe einer Tagesportion auf die einer Pille beschränken zu können. Der Unsinn liegt auf der Hand. Man kann Nahrungsmittel nur durch Austreiben des Wassers konzentrieren; sie vollständig wasserfrei zu machen, geht deshalb nicht an, weil allzuharte Nahrung unverdaulich und somit schädlich wird. Wir haben aber bereits gesehen, daß immer noch  $1\frac{1}{2}$  Pfund völlig wasserfreier Nahrung notwendig ist. Das am meisten konzentrierte Nahrungsmittel ist Pemmikan, der von den Nordpolfahrern so vielfach verbraucht wird und nur noch etwa 7 p. c. Wasser enthält. Nahrungsmittelkonserven dagegen werden in ihrem natürlichen Zustande, ohne Wasserverlust, durch die heute zu hoher Vollkommenheit ausgebildeten Konservierungsmethoden vor dem Verderben gesichert und sind deshalb sehr wertvoll, weil durch sie den ärmeren Klassen gute, billige und schmackhafte Speisen zugeführt werden. (Vortrag, geh. i. Newcastle on Tyne; Gesundh.; Ind.-Bl. 20. 249—50.)

**Beitrag zur Untersuchung der Fette**, von EDUARD VALENTA. — Die von J. KÖTTSTORFER (79. 366. 585) empfohlene Methode zur Prüfung der Fette, welche von ihm hauptsächlich zur Erkennung etwaiger Verfälschungen der Kuhbutter mit fremden Fetten und zu deren quantitativer Ermittlung angewendet wurde, beruht auf einer einfachen Titrieranalyse der gesamten, in dem fraglichen Fettgemenge vorhandenen Fettsäuren. KÖTTSTORFER geht hierbei von der Tatsache aus, daß der größere oder geringere Verbrauch einer bestimmten Menge irgend eines Fettes an Kalihydrat durch den höheren Gehalt desselben an Fettsäuren mit einer geringeren Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül als die Palmitinsäure und daher auch die Stearin- und Ölsäure bedingt sei, welche Säuren in Form von Glyceriden den weitaus größeren Anteil an der Zusammensetzung der meisten uns bekannten Fette nehmen.

Die Kuhbutter enthält nicht unbedeutende Mengen von Fettsäuren mit weniger als 10 Kohlenstoffatomen im Molekül, bedarf daher auch bedeutend mehr Kali zur Verseifung als irgend eines jener Fette, welche von J. KÖTTSTORFER, H. FLECK (Die Chemie im Dienste der öffentlichen Gesundheitspflege, Dresden 1882 S. 192) u. A. bisher in dieser Richtung untersucht wurden. Zu diesen Fetten zählen Rindstalg, Schweinefett, Hammelfett, Speck, Rüböl, Olivenöl, Oleomargarin, Mohnöl, Walrath, Wollschweißfett. Dieselben erfordern im Durchschnitte für 1 g

Fett 197 bis 198 mg KOH zur Verseifung, während reines Butterfett im Mittel einen Verseifungstiter = 227 mg ergibt.

Vf. hat, KÖTTSTORFER's Idee benutzend, eine Reihe von Fetten des Pflanzen- und Tierreiches nach dessen Methode untersucht und hat bei einigen derselben auf Resultate gestossen, welche einerseits geeignet erscheinen, den Wert der „Butterprüfungsmethode“ in gewissen Beziehungen in Frage zu stellen, andererseits aber dem Analytiker ein Mittel an die Hand zu geben, in gewissen Fällen die Natur einzelner Fette feststellen zu können und unter Umständen sogar Verfälschungen bestimmter Fette mit anderen quantitativ mit annähernder Genauigkeit zu ermitteln, wenn dieselben einigermaßen bedeutend sind. Die Resultate der Untersuchungen, von denen er einen Teil mit KARL GEBSTNER im Laboratorium von J. J. POHL an der Wiener technischen Hochschule durchgeführt hat, sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

| Nr. | Gattung des Fettes              | Dichte<br>bei 15° | Benötigt auf 1 g<br>zur Verseifung<br>mg KOH |                 | Schmelz- und<br>Erstarrungs-<br>punkt |                 | Anmerkungen                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|-----|---------------------------------|-------------------|----------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|     |                                 |                   | Fett                                         | Fett-<br>säuren | Fett                                  | Fett-<br>säuren |                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| 1   | Aprikosenkernöl                 | 0,9191            | 192,9                                        | —               | —                                     | —               | Von der Firma J. STETTNER<br>in Triest bezogen                                                                                                                                                                                                                                   |
| 2   | Arachisöl                       | 0,9193            | 191,3                                        | —               | —                                     | —               | Desgl.                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| 3   | Bittermandelöl<br>(fettes)      | 0,9196            | 194,5                                        | —               | —                                     | —               | Desgl.                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| 4   | Cottonöl                        | 0,9228            | 195,0                                        | 203,9           | —                                     | 38,3<br>35,5    |                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| 5   | Hederichöl                      | 0,9175            | 174,0                                        | —               | —                                     | —               | Unraffin. Öl, aus Ungarn bez.                                                                                                                                                                                                                                                    |
| 6   | Kürbiskernöl                    | 0,9241            | 189,5                                        | —               | —                                     | —               | Desgl.                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| 7   | Mandelöl (aus süßen<br>Mandeln) | 0,9186            | 194,7<br>196,1                               | I<br>II         | —                                     | —               | Von J. STETTNER in Triest<br>Frische Öle                                                                                                                                                                                                                                         |
| 8   | Olivenöl                        | 0,9149            | 191,7                                        | 203,0           | —                                     | 23,6<br>19,3    | Die untersuchten Öle stammen<br>teils aus Dalmatien, teils aus<br>Italien, und ist der angege-<br>bene Verseifungswert 191,7<br>als Mittelwert von 27 der-<br>artigen Ölen                                                                                                       |
| 9   | Ölkuchenöl                      | 0,9215            | 188,6                                        | —               | —                                     | —               | Dunkelgrün gef. übelriechendes<br>Öl, soll als Schmiermittel<br>verwendet werden?                                                                                                                                                                                                |
| 10  | Olivenkernöl                    | 0,9202            | 188,5                                        | —               | —                                     | —               | Scheint mit vorigem identisch<br>zu sein. Frisches Öl, grün<br>gefärbt, aus Italien bezogen.                                                                                                                                                                                     |
| 11  | Rapsöl                          | 0,9172            | 177,0                                        | —               | —                                     | —               | Unraffin. Öl. Rohes ungar.<br>Rüböl, wie es im Handel<br>vorkommt, zeigt einen Ver-<br>seifungswert von 176,5                                                                                                                                                                    |
| 12  | Ricinusöl I                     | 0,9613            | 181,0                                        | —               | —                                     | —               | Erste und zweite Pressung von<br>Italien bezogen. Frische Öle                                                                                                                                                                                                                    |
| 13  | „ II                            | 0,9736            | 181,5                                        | —               | —                                     | —               | Unter diesem Namen kommt<br>ein olivenbraun gefärbtes Öl<br>in den Handel, welches in<br>Ungarn gewonnen wird und<br>zur Verfälschung des Rüb-<br>öles Anwendung findet. Es<br>enthält Schwefel, stammt<br>also wahrscheinlich von einer<br>Cruciferenart ab, wie Rüböl<br>u. a. |
| 14  | Rüllöl                          | 0,9248            | 186,0                                        | —               | —                                     | —               |                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|     | Sesamöl                         | 0,9213            | 190,0                                        | 199,3           | —                                     | —               | Von J. STETTNER in Triest                                                                                                                                                                                                                                                        |
| 15  | Palmöl I                        | —                 | 202,0                                        | 206,5           | 30,8<br>22,6                          | 47,75<br>43,0   | Altes ranziges Fett, bereits zum<br>teil ausgebleicht                                                                                                                                                                                                                            |
| 16  | „ II                            | —                 | 202,5                                        | 207,3           | 28,5<br>21,0                          | 47,75<br>42,5   | Frisches Fett                                                                                                                                                                                                                                                                    |

| Nr. | Gattung des Fettes            | Dichte<br>bei 15° | Benötigt auf 1 g<br>zur Verseifung<br>mg KOH |                 | Schmelz- und<br>Erstarrungs-<br>punkt |                 | Anmerkungen                                       |
|-----|-------------------------------|-------------------|----------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------------|
|     |                               |                   | Fett                                         | Fett-<br>säuren | Fett                                  | Fett-<br>säuren |                                                   |
| 17  | Palmkernöl                    | —                 | 247,6                                        | 265,8           | 28,2<br>20,60                         | —               | Altes ranziges Fett. Reinheit<br>zweifelhaft      |
| 18  | Kokosnussöl I                 | —                 | 268,4                                        | 275,5           | 24,1<br>19,5                          | 24,65<br>21,85  | Altes ranziges Fett. Abstam-<br>mung unbekannt    |
| 19  | „ II                          | —                 | 258,3                                        | 275,2           | 23,5<br>15,7                          | 24,7<br>19,0    | Frisches Fett aus Ceylon.<br>Bräunlich gefärbt    |
| 20  | „ III                         | —                 | 257,3                                        | 270,7           | —                                     | —               | Frisches Fett aus Kochinchina.<br>Weiß gefärbt    |
| 21  | Amerikanisches<br>Knochenfett | —                 | 190,9                                        | —               | —                                     | —               | Handelsware aus dem engli-<br>schen Handel        |
| 22  | Gänsefett I                   | —                 | 192,6                                        | —               | —                                     | —               | Im Laborator. ausgeschmolzen                      |
| 23  | Schweinfett I                 | —                 | 195,5                                        | —               | —                                     | —               | Aus dem Wiener Handel                             |
| 24  | „ II                          | —                 | 196,5                                        | —               | —                                     | —               | Im Laborator. ausgeschmolzen                      |
| 25  | „ III                         | —                 | 196,6                                        | —               | —                                     | —               | } Aus dem Wiener Handel                           |
| 26  | „ IV                          | —                 | 195,9                                        | —               | —                                     | —               |                                                   |
| 27  | „ V                           | —                 | 195,3                                        | —               | —                                     | —               |                                                   |
| 28  | „ VI                          | —                 | 195,6                                        | —               | —                                     | —               |                                                   |
| 29  | Leberthran                    | —                 | 213,2                                        | —               | —                                     | —               | Raffiniert aus der k. k. Hof-<br>apotheke in Wien |

Die sämtlichen in der Tabelle angeführten Verseifungstiter sind Mittelwerte von zehn bis fünfzehn Bestimmungen; die Schmelz- und Erstarrungspunkte wurden nach POHL's Methode festgestellt.

Von den in diese Tabelle aufgenommenen Fetten zeigen Palmkernöl und Kokosnussöl, besonders aber letzteres Fett, einen weit über die Durchschnittszahl der sämtlichen übrigen hier angeführten Pflanzen- und Tierfette (mit Ausnahme einer Sorte Leberthran) hinausgehenden Verseifungswert. Ferner ergibt sich bei näherer Betrachtung, daß unter den genannten Pflanzenölen es wiederum die Gruppe der aus dem Samen der Cruciferen gewonnenen Öle ist, welche von den übrigen nicht unbedeutend abweicht. Ein ähnliches Verhalten zeigt das Ricinusöl.

Das Kokosnussöl enthält nicht unbedeutende Mengen von Laurin- und Myristinsäure, sowie geringe Mengen Capryl-, Capronsäure u. dergl. Diese Säuren besitzen aber einen bedeutend niederen Kohlenstoffgehalt im Molekül als Palmitin-, Stearin- oder Ölsäure; daher der hohe Verseifungswert erklärlich erscheint. Ähnliches mag für Palmkernöl gelten, obschon meines Wissens hierüber keine Angaben vorliegen. Beim Palmöl, welches sich an diese Fette anschließt, kann ein selbst bei ziemlich frischen Fetten vorhandener Gehalt an freien Fettsäuren als Ursache für den verhältnismäßig hohen Verseifungswert angenommen werden, wofür auch die geringe Differenz zwischen den Verseifungswerten des Fettes und jenem der daraus abgeschiedenen Fettsäuren spricht.

Die von KÖTTSTORFER aufgestellte Gleichung zur Ermittlung des Gehaltes eines Butterfettes an fremdem Fette lautet:  $(227 - 195,5) : (227 - n) = 100 : x$ , worin  $x$  die Prozente an fremdem Fette, 227 und 195,5 Mittelwerte für Butter- und „fremdes Fett“,  $n$  den Verseifungswert des fraglichen Gemenges bedeuten.

Es ist klar, daß, im Falle eine Verfälschung eines Fettes von verhältnismäßig niederem Verseifungswert mit einem anderen von hohem Verseifungswert vorliegt, der Gehalt des fraglichen Fettes an fremdem, zur Verfälschung benutztem Fette leicht ermittelt werden kann, wenn man anstatt der Werte 227 und 195,5 die entsprechenden aus der Tabelle zu entnehmenden Mittelwerte für die betreffenden Fette in die obige Gleichung einsetzt. Man erhält zwar hierbei keine absolut genauen Resultate; doch wird der erzielte Grad von Genauigkeit in den meisten Fällen genügen, wenn es sich darum handelt, solche Verfälschungen quantitativ nachzuweisen, da der Zusatz an „fremden Fetten“ in solchen Fällen selten unter 20 p. c. beträgt.

Nach ihren Verseifungswerten lassen sich die in der Tabelle angeführten Fette in folgende Gruppen bringen:

1. Aprikosenkernöl, Öl aus süßen Mandeln, Öl aus Bittermandeln, Arachisöl, Baumwollsamensöl, Olivenöl, Sesamöl mit dem Mittelwerte . . . . . = 193,0



2. Kürbiskernöl, Ölkuchenöl (Olivenkernöl), Rüllöl mit dem Mittelwerte . . . = 188,1  
 3. Rüböl, Rapeseöl, Hederichöl mit dem Mittelwerte . . . = 177,1

Für die in der Tabelle angeführten festen Tierfette Nr. 21—29 ist der Mittelwert 195,0. Die übrigen in diese Gruppe nicht aufgenommenen Fette der Tabelle zeichnen sich durch hohe Verseifungswerte aus, welche für dieselben charakteristisch sind. Man wird daher, wenn man bei Prüfung eines Fettes eine derartige Zahl erhält, leicht durch Vergleich mit den in der Tabelle angeführten Zahlen die Art des Fettes zu ermitteln im Stande sein.

Empfehlenswert erscheint es, statt der Fette die aus deren Seifen mit Hilfe von Säuren ausgeschiedenen, gut gewaschenen und getrockneten Fettsäuren zur Titrierung zu verwenden, da in diesem Falle die Methode selbst bei sehr alten ranzigen Fetten gute Resultate liefern muß. Gleiches gilt für die Bestimmung des Schmelzpunktes, welche bei den Fettsäuren stets konstante Resultate giebt. Vf. behält sich vor, weitere Versuche in der erstgenannten Richtung durchzuführen und deren Ergebnisse zu veröffentlichen.

Bei Durchführung der Methode ist es Bedingung, die einzelnen Titerstellungen mit größter Sorgfalt auszuführen, und erscheint in den meisten Fällen dringend notwendig, sich streng an den Gang, welcher bei Ermittlung der in der Tabelle angeführten Zahlen eingeschlagen wurde, zu halten, um verwendbare Ziffern zu erzielen. Zum Zwecke der Titrierung ist das fragliche Fett (wenn ein bei gewöhnlicher Temperatur festes Fett vorliegt) bei möglichst niedriger Temperatur zu schmelzen, in jedem Falle aber zu filtrieren. Hierauf werden 1 bis 2 g desselben in ein weithalsiges Kölbchen gebracht, welches während des nachfolgenden Erwärmsens mittels eines Trichters, den man in den Hals des Kölbchens senkt, geschlossen erhalten wird.

Die alkoholische Kalilauge ändert sehr rasch ihren Titer; es ist daher angezeigt, denselben vor jeder neuen Versuchreihe zu bestimmen. Dies geschieht, indem man 25 ccm mit Hilfe einer Pipette abmißt, 10 bis 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und sodann mit Halbnormal-Salzsäure titriert; als Indikator ist Phenolphthalein in alkoholischer Lösung zu empfehlen. Die Lauge wird hergestellt, indem man 28,05 g Ätzkali in 96 prozentigem Alkohol löst und die gesättigte kalte Lösung durch Zusatz von Alkohol auf 1 l bringt.

Behufs Ermittlung des Verseifungswertes wird die Kalilauge auf 15° gebracht; sodann werden 25 ccm in der gleichen Weise wie bei der Titerstellung abgemessen und der im Kölbchen befindlichen abgewogenen Menge Fett zugesetzt. Man erwärmt nun auf dem Wasserbade, welches nahe bei Siedetemperatur zu erhalten ist, während 10 bis 15 Minuten, was in den meisten Fällen genügt. Bei einigen Fetten muß jedoch diese Zeit bedeutend überschritten werden, während sie bei Kokosfett genau einzuhalten ist, wenn die Resultate brauchbar sein sollen. Es ist in letzterem Falle sogar dringend anzuraten, die Erwärmung nicht länger als 12 Minuten hindurch fortzusetzen. Die klare Seifenlösung wird mit Phenolphthalein versetzt und der Überschuß an Kali mit Halbnormal-Salzsäure zurücktitriert, wobei das Ende der Reaktion durch die rein gelbe Farbe der Flüssigkeit angezeigt wird. (Pol. Journ. 249. 270—73.)

**Taschenapparat zur Messung des Kohlensäuregehaltes der Zimmerluft**, von WOLPERT. Dieser Apparat ist ein zuverlässiger Luftprüfer von solcher Einfachheit, daß er sich für den allgemeinsten Gebrauch eignet und ohne Zweifel bald nicht nur im Krankenzimmer und Schulsaale, sondern auch im Schlaf- und Kinderzimmer, wie in Wohnräumen überhaupt seinen Platz finden wird. Die Luftprüfung wird damit auf folgende Weise ausgeführt:

In einen kleinen Glaszylinder gießt man bis zur Höhe eines Füllstriches wasserhelles Kalkwasser, mittels eines kleinen Gummiballons, woran eine Glasröhre befestigt ist, drückt man eine Ballonfüllung Untersuchungsluft nach der anderen in das Kalkwasser, bis dieses durch Niederschlag von kohlen saurem Kalk so trüb wird, daß eine auf den Boden des Glaszylinders geschriebene Zahl nicht mehr zu erkennen ist. Aus der Zahl der hierzu nötigen Ballonfüllungen Luft ergibt sich sofort der gesuchte Kohlensäuregehalt, welchen man in einer beigegebenen Tabelle abliest. In vielen Fällen genügt schon folgendes: Wenn man mit weniger als zehn Ballonfüllungen die maßgebliche Trübung erhält, so ist die Luft entschieden zu unrein, als daß man sie ohne Nachteil einatmen könnte. Bei einer Trübung zwischen zehn und zwanzig Füllungen ist auf kurze Zeit der Aufenthalt in solcher zulässig. Entsteht die Trübung erst bei mehr als zwanzig Füllungen, dann ist für gewöhnliche Verhältnisse die Luft als gut zu bezeichnen. In Krankenzimmern aber soll die Luft so rein sein, daß erst mit dreißig, bei ansteckenden Krankheiten mit vierzig bis fünfzig Füllungen die vollständige Trübung des Kalkwassers erfolgt. Der für solche Luftprüfungen nötige Zeitaufwand ist natürlich um so größer, je reiner die Luft ist; doch sind selbst bei guter Zimmerluft wenige Minuten ausreichend, während in schlecht gelüfteten Schlafzimmern etc. oft kaum eine Minute erforderlich ist.

WOLPERT's patentierter Luftprüfer wird von der Thüringischen Glasinstrumentenfabrik von ALT, EBERHARDT & JÄGER in Ilmenau verfertigt und ist dort, sowie in den Niederlagen chemischer und optischer Apparate in einfacher Ausstattung zum Preise von 5 Mark zu haben. (Pol. Not. 38. 294.)

## Ankündigung.

Das chemische Centralblatt wird vom nächsten Jahre ab, um mit den sich stetig mehrenden Publikationen auf dem Gebiete der chemischen Litteratur in allen ihren Zweigen besser Schritt halten zu können, in erweitertem Umfange erscheinen, und zwar in der Weise, daß von Zeit zu Zeit je nach Bedarf Doppelnummern im Umfange von zwei Druckbogen ausgegeben werden. Der Jahrgang wird demnach einen Band von mindestens 60 Bogen (statt wie bisher 52 Bogen) bilden, in gleichem Format und Druck wie bisher.

Eine Preiserhöhung wird mit dieser beträchtlichen Volumvermehrung **nicht** verbunden sein.

Statt der Figurentafeln, die von nun ab wegfallen, sollen die Illustrationen in den Text eingeschaltet werden, wodurch ein rascheres Erscheinen der betreffenden Artikel ermöglicht wird.

Originalberichte von nicht zu großem Umfange werden, wie bisher, gern Aufnahme finden und entsprechend honoriert werden. Sie werden stets sofort nach der Einsendung und zwar in kürzester Frist zum Abdruck gelangen. Man bittet, dieselben an die Adresse der Redaktion (Leipzig, Lessingstr. 5) zu richten.

Die Redaktion.

R. Arendt.

Die Verlagsbuchhandlung.

Leopold Voss.

**Inhalt:** Baubigny, H., Bestimm. des Äquivalentes des Nickels 821. — Baumann, E., und C. Schotten, Ichthyol 820. — Berthelot, Purpurfärbung der Alten 825. — Boessneck, P.,  $\alpha$ -Naphtoesäure 820. — Bruel, G., Malsanalyt. Bestimm. des Eisens 821. — Caillietet, L., Erzeugung niedriger Temperaturen 817. — Chammont, Nahrung und Leistungsfähigkeit des Menschen 826. — Creutz, J., Verwertung des Zinks aus den Kieselabbränden 825. — Deros, A., Bestimm. von Zink und Blei in Eisenerzen 821. — Ehrlich, Sulfodiazobenzol, ein Reagens auf Bilirubin 822. — Grosjean, B. J., Chemie der Weinsäure 818. — Hiller, J. G., Katechu gegen Kesselstein 825. — Husson, C., Nachw. von Blut in gewaschenen Kleidungsstücken 823. — Likey, M., Pasteurisieren des Bieres 825. — Lindo, D., Bestimm. von Phosphorsäure 821. — Loiseau, D., Einwirkung von Kohlensäure auf Zuckerkalklösungen 818. — Lunge, G., Oxydation der Schwefelverb. etc. 823; Einheitsl. internationale Analysenmethode 823. — Meyer, Suberin 818. — Mineralproduktion der Kolonie Victoria 825. — Mylius, F., Organische Thiobasen 819. — Olivier, G., Indigocarminprobe auf Zucker 822. — Ponder, A. C., Kondensationsprod. von Ketonen und Aldehyden 818. — Schmid, H., Oxydat. der Cellulose 819. — Sidot, Kalkphosphatglas 825. — Valenta, E., Fette 828. — v. Wagner, L., Maisstärkefabrikation 823. — Wolpert, Messung der Kohlensäure der Zimmerluft 831.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

# REGISTER.

Dritte Folge. Vierzehnter Jahrgang. 1883.

## I. Autoren-Register.

- Aaron, Goldausfällung mittels Eisenvitriol 511.  
 Abel, Petroleumprüfer 238.  
 Abel (F. A.), Best. des Entflammungspunktes des Petroleums 252.  
 Abel (F. A.) und Deering (W. A.), Zustand des Kohlenstoffes im Stahl 392. 637.  
 Abraham (K.), Bürette für Flüssigkeiten 365.  
 Aguillon, Wirkung des Kohlenstaubes bei Wetterexplosionen 12.  
 Akerman (R.), Reduktion des oxydierten Eisens mit Kohlenoxydgas 203.  
 Alexejeff (V.), Lösungen von Salicylsäure in Wasser 228.  
 Allen und Underwood, Oxydationsprodukt des Diäthylbenzols 598.  
 Alessandri, Oxalsäure zur Gewinnung von Alkaloiden 172.  
 Anthor (C.), Reifestudien an Kirschen und Johannisbeeren 507.  
 Andouard (A.), Guano vom Grünen Vorgebirge 746.  
 André (G.), Ammoniumbleichloride und Bleioxychloride 213. — Ammoniakalische Bromide und Oxybromide des Zinks 291. — Doppelsalze des Bleies 502.  
 Andreasch (R.), Siehe: Maly.  
 Anschütz (R.), Bromsubstitutionsprodukte des Äthans und Äthylens 790.  
 Anthoine (H.), Anhydride und gemischte Anhydride der Essigsäure und der Chloressigsäuren 791.  
 Antweiler und Breidenbend (P.), Bestimm. des Zuckers im diabetischen Harn durch Gärung 315.  
 Armstrong (H. E.), Konstit. des Lophins 55. — Terpentinöl, Verfälschung 206. — Kohlenwasserstoffe des Camphers 609.  
 Armstrong (H. E.) und Rennie (E. H.), Derivate der isomeren Phenole 263.  
 Arnaud, Cinchonamin 612.  
 Arnold, Bestim. der Harnsäure 280.  
 Arnold (C.), Bestimm. des Stickstoffes in anorgan. Verbb. 6. — Ptomaine und ptomainähnliche Subst. 540. — Gift in Lupinen 542.  
 Arnold (G.) und Schirmer, Patentschnellfilter von Piefke 780.  
 Arnu, Fabrikation von Anilin 288.  
 Aron, Akkumulatoren 324.  
 Aronstein (L.), Umwandl. des Propylbromids in Isopropylbromid 84.  
 Arth (G.), Menthylchlorid 665.  
 Aschenbrandt (H.), p-Diäthylbenzol 407.  
 Atkinson (R. W.), Antimon- und Wismutverbb. mit zwei Halogenen 290. 588.  
 Aubin (E.), Siehe: Müntz (A.).  
 Aubry (L.), Über die Beziehungen der Chemie zur Industrie 709.  
 Audouynaud (A.), Bestimm. der Werte einiger Weine aus dem südl. Frankreich 638.  
 Austen (P. T.), Fällung des Zinnoxides aus Natriumstannat 132.  
 Austen (P. T.) und Hurff (G. B.), Reduktion der Ferrisalze bei der Maßanalyse 424.  
 Austen (P. T.) und Wilber (F. A.), Ausfällung der Titansäure 281.  
 Bach (O.), Prüfung der Carbonsäure 8. — Prüfung des Olivenöles 426.  
 Bachmann (A.), Aldehydäthylchlorid 481.  
 Bachmeyer (W.), Nachw. organischer Säuren in Phenol 199; Nachw. von Soda in Milch

200. — Nachw. freier Schwefelsäure neben organischen Säuren 425.
- Badische Anilin- und Sodafabrik, Darst. einer Monosulfosäure des  $\beta$ -Naphthylamins 265.
- Baeyer (A.), Benzoylessigsäure 183.
- Baeyer (A.) und Drewsen (V.), Darst. von Indigblau aus o-Nitrobenzaldehyd 148.
- Baginsky (A.), Phosphorsäureverb. in der Milch 506. — Fermente 549.
- Bahlmann, Siehe: Zuntz.
- Bahrman (R.), Amarin und Furfurin 386.
- Balland, Veränderung des Mehles beim Aufbewahren 644. — Mehl 698. 746.
- Balling, Maßanalytische Zinkprobe 526.
- Ballo (M.), Kohlensäurehydrat 129. — Platinisiertes Magnesium als Reduktionsmittel 592.
- Banks (E.), Hydrochinon als Entwickler 800.
- Barbier (Ph.), Flüssige Chlorhydrate des Terpinöles 433.
- Barbieri (J.), Siehe: Schulze (E.).
- Barker (R.), Goldscheidung durch Elektrizität 555.
- Barnes (J.) und Liddle (W. T.), Maßanalytische Bestimm. von Sulfoeyaniden 629.
- Barret (E. L.), Siehe: Wood.
- Barth (L. v.) und Schreder (J.), Verh. der Benzoesäure in der Kalischmelze 183. — Oxyhydrochinon 298.
- Barth (L. v.) und Weidel (H.), Oxydation des Morphins 695.
- Barth (M.), Siehe: Nessler.
- Bartoli (A.) und Papasogli (G.), Elektrizitätsentwicklung durch Oxydation der Kohle in der Kälte 148. — Bildung des Honigsteines 569.
- Baubigny (H.), Bestimm. der Atomgewichte der Metalle mittels der Sulfate 722. — Bestimm. des Äquivalentes des Nickels mittels seines Sulfates 821.
- Baudrowski (E.), Acetylendicarbonsäure 135. — Propargylsäure 138.
- Bauer (A.), Pimelinsäure 596. — Neue Säure der Reihe  $C_n H_{2n-4} O_6$  596.
- Bauer (K.), Umsetzungen tertiärer Alkyljodüre 744.
- Baumann (E.), Aromatische Substanzen des Tierkörpers 505. 622.
- Baumann (E.) und Schotten (C.), Ichthyol 820.
- Baumert (G.), Verh. des Lupinins zu wasserentziehenden Agenzien 65.
- Bazaroff (A.), Schwefeln der Weinberge 281.
- Béchamp (A.), Ursache der Sauerstoffentwicklung aus Wasserstoffsuperoxyd durch Fibrin 5. — Zymase der Frauenmilch 442.
- Becke (W. von der), Milchprüfungsmethoden 29.
- Beckmann (E.), Aluminate und basische Haloidsalze des Bariums 130. 329.
- Beckurts (H.), Verh. der Dichlorpropionsäure gegen molekulares Silber 262. — Ferro- und Ferrycyanstrychnin und ein Oxystrychnin 612. — Phenolphthalein als Indikator 625. — Phenacetolin als Indikator 625. — Verfälschtes Nelkenöl 646. — Nachw. von Phosphor 660.
- Beckurts (H.) und Schönfeldt (P.), Nachw. der Blausäure 650.
- Beer (A.), Itamalsäure, Parakonsäure und Akonsäure 403.
- Beilby (G.), Darst. von Ammoniak aus stickstoffhaltigen Mineralien 402. — Spezifisches Gewicht von Paraffin 740.
- Beilstein (F.), Petroleumprüfung 634.
- Beilstein (F.) und Wiegand (E.), Ätherische Öle 184.
- Bemmelen (J. M. van), Hydrate des Berlyoxydes 36. — Eisengehalt der Leber bei Leukämie 642.
- Benedikt (R.), Chlor- und Bromoxylderivate des Benzols 345. — Siehe: Weselsky.
- Benedikt (R.) und Schmidt (M. v.), Einw. von Chlor auf Pentachlorphenol 600. — Einw. von Jodkalium auf Tribromphloroglucin 602. — Verdrängung von Brom durch Chlor im Tribromresorcin 602.
- Bensemman (R.), Befreiung der Salzsäure von Arsen 261. — Quantitative Analyse der Schokolade 633.
- Berglund (E.), Trennung von Kupfer und Zink 329.
- Bergmann (E.), Ameisensäure und Essigsäure in den Pflanzen 184.
- Bernthsen (A.), Flüssiges Dinitrotoluol 178. — Base  $C_9 H_7 N$  184.
- Bert (P.), Hämoglobin im Blut 349.
- Berthelot, Bleijodid 19. — Zersetzung des Cyans 21. — Chlorwasserstoffäther des Glykols 34. — Glykoläther und die Äthylenoxyde 35. — Chloralkoholat 35. — Bildung von Magansuperoxyd und Reaktionen der Superoxyde 131. — Die alkalischen Sulfite 145. — Die alkalischen Hyposulfite 147. — Metasulfite 162. — Geschichte der Reaktionen zwischen Schwefel und Kohlenstoff, deren Oxyden und Salzen 168. — Chromate 225. — Bildungswärme der Chromsäure 241. — Beziehungen zwischen den Verbrennungstemperaturen, den spezifischen Wärmen, der Dissociation und dem Druck explosiver Gemenge 371. — Desinfektion 643. — Kraft der explosiven Substanzen 740. — Purpurfärbung der Alten 825. — Siehe: Cabours.
- Berthelot und Ogier (J.), Untersalpétrige Säure 118.
- Berthelot und Vieille, Selenstickstoff 171. — Explosionswelle 788.
- Bevan (E. J.), Siehe: Cross.
- Beyer (A.), Carvol 713.
- Beyer (C.), Phenyloryacetimidäther 758.
- Bidet (A.), Siehe: Naudin.
- Biedermann (H.), Caffein 265.
- Biel (J.), Untersuchung einiger Bromide 197.
- Bienstock (B.), Bakterien der Fäces 809.

- Bischoff (C.), Ermittlung der Oxalsäure bei Vergiftungen 731. — Schweflige Säure in Süßweinen 731. — Antimongehalt gefärbter Baumwollengarne 734. — Beschwerung von Zephyrwollgarn 734. — Zur Bildung von Arsenwasserstoff 753.
- Blake (J.), Giftigkeit von Metallsalzen 246.
- Blarez, Siehe Hanriot.
- Blas und Miest, Gewinn. der wertvollen Metalle durch Elektrolyse 287.
- Blodget-Britton, Eisendraht zur Bestimm. des Titerwertes von Chamäleonlösungen 722.
- Bloxam (C. L.), Zurückbildung von Glycerin aus Nitroglycerin 293. — Erkennung geringer Mengen von Silbercyanid 629. — Nachw. von Harnstoff in wässriger Lösung 637. — Reaktion des Cyankaliums etc. auf Silber 654. — Reduktion von Ferricyankalium durch Cyankalium 678. — Silbernitrocyanid 678.
- Bodländer (G.), Siehe: Ungar.
- Böcker (F.), Siehe: Meissl.
- Böhm (J.), Stärkebildung aus Zucker 317. 333. — Verh. von vegetabilischen Geweben und von Stärke und Kohle zu Gasen 710.
- Böhmer (C.), Bestimm. des Stickoxydgases, resp. der Salpetersäure 357.
- Böhringer, Siehe: Körner.
- Boessneck (P.),  $\alpha$ -Naphtoylcyanid und Derivate 149. —  $\alpha$ -Naphtoesäure 820.
- Bohn (R.) und Heumann (K.), p-Azophenol.
- Boillot (A.), Verbindungswärme zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff 657.
- Boisbaudran, Siehe: Lecoq de Boisbaudran.
- Bolton (F. J.), Darst. von Strontiumcarbonat aus Cölestin 261.
- Boni (D.), Nachw. des Campecheholzfarbstoffes im Wein 29.
- Borgmann (E.), Verhältnis von Glycerin und Alkohol im Wein 202. — Siehe: Fresenius.
- Bornträger (H.), Gewinn. von Selen im grossen 572.
- Borodin (J.), Nebenprodukte des Chlorophylls 549.
- Rosetti (E.), Offizinelles Veratrin 435.
- Bosshardt (E.), Ammoniakbestimm. in Pflanzenextrakten 627. — Siehe: Schulze (E.).
- Bourgeois (L.), Darst. von Mineralien aus der Gruppe der Silikate, Titanate und Carbonate 721.
- Bourquelot, Invertin 346.
- Bourquelot (Em.), Physiologische Eigenschaften der Maltose 809.
- Boussingault, Mangan an der Oberfläche der Gesteine 194.
- Boutmy und Faucher, Darst. von Dynamit 814.
- Boutroux (L.), Brotgärung 614.
- Branly (E.), Bestimm. des Hämoglobins 336.
- Braun (O.), Lanolin 668.
- Brauner (B.), Chemie der Ceritmetalle 291. 586.
- Brautlecht (J.), Mikroskopische Unters. von Flüssigkeiten auf organisierte Bestandteile 314.
- Breidenbend (P.), Siehe: Antweiler.
- Brieger (L.), Fäulnisalkaloide 539. — Taurobetaïn 595.
- Brin (A. und L.), Gewinn. des Sauerstoffes 32.
- Brin (L.), Siehe: Brin (A.).
- Britton Siehe: Blodget-Britton.
- Brix, Copaivabalsam 275.
- Brookmann (K.), Bestimm. der Phosphorsäure und der Magnesia 198.
- Brosche (F., Sohn), Gewinn. des Stickstoffes 32.
- Brücke (E.), Alkophyr und die wahre und die sogenannte Biuretraaktion 347. 685. 703.
- Brügelmann (G.), Krystallisation, Beobachtungen und Folgerungen 471. 493. 507.
- Bruel (G.), Maßanalytische Bestimm. des Eisens mittels Natriumhyposulfit und Natriumsalicylat 821.
- Brüning, Siehe: Farbwerke.
- Brush (G. J.) und Penfield (S. L.), Scovillit 567.
- Bubnow (N. A.), Künstliche Magenverdauung und Fäulnis mit Pankreas 563.
- Buchner (G.), Verb. des Schwefelammoniums 279.
- Buri (E.), Hydropiperinsäure und Piperhydronsäure 403.
- Byasson (H.), Wässer der französischen Pyrenäen 194.
- Cahours, Berthelot und Debray, Allgemeines Gesetz über das Erstarren der Lösungsmittel 746.
- Cailletet (L.), Erzeugung niedriger Temperaturen 817.
- Caldwell (G. C.), Volumetrische Bestimm. der Phosphorsäure 628.
- Calm (A.), p-Dichlorazobenzolmonosulfosäure 24.
- Carles (H.), Bestimm. des Jodkaliums 249.
- Carles (P.), Bestimm. des Alauns im Wein 634.
- Carnot (Ad.), Neue Reaktionen der Goldsalze 629. — Goldoxydul und Bestimm. des Goldes 629.
- Carnot (A. und R.), Krystallisiertes Calciumsilicophosphat 585.
- Carpenter (W. L.), Umw. von Ölsäure in Palmitinsäure 558.
- Carter (O. C. S.), Trennung von Kobalt, Nickel und Zink 459.
- Casali, Ptomaine 613.
- Casamajor (P.), Bereitung von Asbestfiltern 161. — Nachw. von Stärkezucker im Rohrzucker 653.
- Cay, Siehe: Mac Cay.
- Cazeneuve (P.), Physikalische Isomerie des Monochlorcamphers 60. — Chlornitrocampher 307.
- Ceresole (M.), Siehe: Meyer (V.).

- Chammont (F. S. B.), Nahrung und Leistungsfähigkeit des Menschen 826.  
 Chance (A.), Schwefelregeneration 636.  
 Chancel (G.), Synthese der alkylsalpetrigen Säuren 484. — Propyljodid 486.  
 Chaperon (G.), Siehe: Lalande.  
 Chatelier, Siehe: Le Chatelier.  
 Chicandard (C.), Brodgärung 439. 641.  
 Chittenden (R. H.) und Ely (J. S.), Alkalinität und diastatische Wirkung des menschlichen Speichels 442.  
 Christel (G.), Bildung von Glaubersalz in Mauerziegeln 171.  
 Christensen (O. T.), Oxyde des Mangans 502.  
 Ciamician (G. L.) und Dennstedt (M.), Verbb. aus der Pyrrolreihe 39.  
 Claesson (P.), Bestimm. des Schwefels in organischen Körpern 423.  
 Claisen (L.), Einwirk. von Aldehyden auf Ketone, Malonsäure und Acetessigäther 488.  
 Claisen (L.) und Crismer (L.), Einwirk. von Benzaldehyd auf Malonsäure und Malonsäureäther 490.  
 Claisen (L.) und Matthews (F. E.), Kondensation des Acetessigäthers mit Aldehyden 491.  
 Claparède (A.) und Smith (W.), Nebenprodukt bei der Darst. des Aurins 5:9. 683.  
 Claus (A.), Amarin 55.  
 Clermont (A.), Darst. der Aether der Trichloressigsäure 214. — Siehe: Jannettaz.  
 Cleve (P. T.), Atomgewicht des Yttriums 36. — Samarium 585. 678.  
 Cloëz (Ch.), Pentachloraceton 492.  
 Closson (J. B. M. P.), Gewinn. von Magnesia aus calciniertem Dolomit 48.  
 Cobenzl (A.), Siehe: Skraup.  
 Cobley (Th. H.) und Gard (W. G.), Darst. von Tanninschwarz 48.  
 Cohn und Wollheim, Darst. von künstl. Leder 30.  
 Cohn (H.), Siehe Fischer (F.).  
 Collan (U.), Siehe: Hjelt.  
 Colson, Siehe: Robinet.  
 Colson (A.), Aromatisches Tribromhydrin 307. — Neues Glycerin 663.  
 Combes (A.), Eine vom Crotonaldehyd derivierende Base 492.  
 Comings (G. R.), Maßanalytische Bestimm. des Silbers 630.  
 Conrad (M.) und Guthzeit (M.), Einwirk. von Chloroform auf Natriummalonsäureester 135. — Barbitursäurederivate 178.  
 Constam (E. J.), Siehe: Meyer (V.).  
 Corenwinder (B.), Biologische Untersuchung über die Zuckerrübe 74.  
 Courtonne (H.), Erstarrungspunkt verschiedener Gemenge von Naphtalin und Stearinsäure 4.  
 Cowper (C. R.), Einwirk. von Chlor auf Metalle 213. 329.  
 Crafts (J. M.), Messungen mit dem Quecksilberthermometer 252.  
 Craig (G.), Bestimm. des Schwefels in Eisen und Stahl 345 und 356.  
 Creutz (J.), Verwertung des Zinks aus den Kiesabbränden 825.  
 Crismer (L.), Siehe: Claisen.  
 Cross (C. F.) und Bevan (E. J.), Chemie der Bastfaser 42. 177. — Oxydation der Cellulose 43. 177.  
 Currier (Ch. O.), Apparat für kontinuierliche Extraktion 778.  
 Curtius (Th.), Amidosäuren 56.  
 Curtmann (O.), Reagens auf Ammon und Schwefelwasserstoff 651.  
 Dadelsen (W. v.), Vernickelung von Eisen 202.  
 Dafert (F. W.), Neue Bildungsweise des Amylbenzols 296. — Derivate des Amylbenzols 599. — Perjodide 663.  
 Dahm (H.), Alkoholtabellen 133.  
 Dale (R. S.) und Schorlemmer (C.), Phenate der Amidobasen 264. 422.  
 Danchell (F. H.), Filtrieren von Öl, Zucker, Spiritus 62.  
 Danilevsky, Kontraktionstheorie 507.  
 Danilevsky (A.), Ist Casein ein einheitlicher Stoff? 541.  
 Davis (G. E.), Selen in der rohen Salzsäure 624.  
 Davis (G. W.), Siehe: Smith (W.).  
 Davy (J.), Siemen's direkter Eisenprozess 414.  
 Debray, Kupfersulfid in alkoholischen Sulfomolybdaten 504. — Siehe: Cahours.  
 Debray (H.), Künstliche Darst. von Osmiridium 4.  
 Debus, Existenz der Pentathionssäure 547.  
 Deering (W. H.), Siehe: Abel.  
 De Forcand, Siehe Forcand.  
 Degener, Melasseentzuckerung 638.  
 Déhérein (P. P.), Stickstoffgewinn. und Verlust des Bodens 187. — Einfluß des Kalium- und Natriumnitrates auf den Anbau der Kartoffel 809.  
 Déhérein (P. P.) und Maquenne (L.), Buttersäureferment der Ackererde 184. — Gährung des Rohrzuckers durch Ackererde 713.  
 Delachanal (B.), Asphalt 699.  
 Delacharloumy, Siehe: Marguerite-Delacharloumy.  
 Delaite (C.), Siehe: Neujean.  
 Demarçay (E.), Thoriumsulfat 501. — Reaktionen des Tellurs 626.  
 Demel (W.), Dopplerit von Aussee 193.  
 Dennstedt (M.), Siehe: Ciamician.  
 Deros (A.), Nachw. und Bestimm. von Zink und Blei in Eisenerzen 821.  
 Dervin (E.), Darst. des Phosphoroxychlorides 676.  
 Detmer (W.), Fermentativer Prozess 549.  
 Dewar (J.), Siehe: Liveing.  
 Dewar (J.) und Scott (A.), Atomgewicht des Mangans 262.

- Dick (A.), Deltametal 556.  
 Dieff (W.), Nebenprodukt von der Darst. des Allyldimethylcarbinols 483.  
 Diehl (W.), Maaßanalytische Bestimm. der Superoxyde 5. — Bestimm. des Chlors neben Rhodanverbb. 649.  
 Dieulafait, Mangan in den dolomitischen Gesteinen 181. — Lithion, Strontian und Borsäure in den Mineralwässern von Contrexville und Schinznach 194. — Schwerspat, Cölestin, Anhydrit 699.  
 Ditte (A.), Darst. von krystallisierten Uranaten 22. — Krystallisation des Chlorhydrates 116. — Bildung einiger krystallisierter Stannate 291. — Darst. von krystallisierten Boraten 469. — Zinnsulfide, Zinnseleide und Zinnelluride 502. — Einwirk. von Salzsäure auf Zinnchlorür 578.  
 Divers (E.), Leclanché-Element und die Einwirk. der Manganoxyde auf Ammoniumchlorid 99.  
 Divers (E.) und Shimosé (M.), Neues Oxyd des Tellurs 401. 585. — Tellursulf-oxyd 402. 585. — Neue Reaktion der Tellurverbb. 423. 585.  
 Djakonow (D. J.), Barometer 806.  
 Döbner (O.), Verbb. des Benzoechlorides mit Phenolen und Phenylaminen 520.  
 Doebner (O.) und Miller (W. v.), Chin-aldin 184.  
 Donath (E.), Regenerierung des Chroma-laus 396. — Siehe: Schoeffel.  
 Dorp (W. A. van), Siehe: Hoogewerff.  
 Drechsel (E.), Ammonplatinammoniumverbb. 133. — Einwirk. von Phthalsäure-anhydrid auf Amidosäuren 522. — Versuche in zugeschmolzenen Röhren 545. — Anwendung der Phosphorsäure bei der Reaktion auf Gallensäuren 631.  
 Drewsen (V.), Siehe: Baeyer (A.)  
 Dreyfus (E.), Bestimm. des Stickstoffes im Dunger 722.  
 Dubois (R.), Konservierende Wirkung von Aether- und Chloroformdämpfen 566.  
 Dumas, Sodafabrikationsprozess 637.  
 Dunn, Anlassen der Instrumente 79.  
 Dupetit (G.), Giftige Substanzen der eßbaren Pilze 73. — Siehe Gayon (U.).  
 Durand, Selbstentzünd. der Steinkohlen 335.  
 Durin (É.), Kohlenwasserstoffe des Torfes 574.  
 Dutt (U. K.), Alphacyannaphtalinsulfon-säure 230.  
 Duvillier (E.), Verbb. aus der Gruppe der Kreatine und Kreatinine 518.  
 Dworkowitsch (P.), Siehe: Sabanejeff.  
 Dyson (S.), Bromierte Kohlenstoffverbb. 117. — Kohlenstoffverbb. 329. — Prüfung des Ammoniakwassers der Gasfabriken 651.  
 Zelleninhalt in der Kleberschicht von Roggenkörnern 618.  
 Ehrenberg, Knallquecksilber 503.  
 Ehrenberg (A.), Apparat zur Prüfung des Petroleums auf Entflammbarkeit 781.  
 v. Ehrenwerth (J.), Regenerierung der Hohofengase 733.  
 Ehrlich, Neue Harnprobe 428. — Sulfodiazobenzol als Reagens auf Bilirubin 822.  
 Eichbaum (F.), Darst. achter Veilchen-seife 95.  
 Eijkman (J. F.), Giftiges Prinzip von Andromeda Japonica Thunb 72. 542. — Spiritus Aetheris nitrosi als Reagenz auf Carbonsäure 350.  
 Eitner (W.), Ermittlung des Traubenzuckers in Leder 431.  
 Elliot (A. H.), Nitrosaccharose 42.  
 Elsässer (E.), Spezifische Volume der Ester der Fettreihe 486.  
 Eltekoff (A.), Oxyde der Reihe  $C_nH_{2n}O$ . 228.  
 Ely (J. S.), Siehe: Chittenden.  
 Emich (Fr.), Verh. der Rindsgalle zur Hüfner'schen Reaktion 188. — Biguanid 518. Aethylbiguanid 598. — Siehe: Maly.  
 Emmerich (R.), Bestimm. des Fettgehaltes der Milch 461. — Bestimm. der entwicklungsfähigen Luftpilze 809.  
 Engel (Ch. R.), Darst. von Kaliumcarbo-nat 63.  
 Engel (R.), Allotropisches Arsen 212. — Allotropischer Zustand des Phosphors und Arsens 467.  
 Engelcke (J.), Dialkylisäthiondischwefel-säuren 522.  
 Enklaar (J. E.), Osmose der Salze und deren Beziehung zur Constitution der Salze 100.  
 Erdmann (E.), Einw. von Schwefelsäure auf die Zimmtsäure in der Wärme 403.  
 Erdmann (E.) und Schultz (G.), Hämatoxylin und Hämatein 437.  
 Erlenmeyer (E.) und Lipp (A.), Synthese des Tyrosins 742. — Bei der Synthese des Tyrosins gewonnene Derivate der Zimmtsäure 742.  
 Ernst (E.), Vergasung von Melasseschlempe 63.  
 Ernst (H.) und Fricke (A.), Apparat zur Darst. von Stickstoff 63.  
 Espenschied (J. F.), Darst. von Farbstoffen 64.  
 Etard (A.), Umw. der Kohlenwasserstoffe in die entsprechenden Aldehyde durch Chromsäure 744. — Siehe: Gautier.  
 Etti (C.), Geschichte der Eichenrindengerb-säure 663.  
 Everitt, Härten von Kupfer 92.  
 Ewald, Salzsäures Leucin im Magensaft 246.  
 Falières (E.), Maaßanalytische Bestimm. des Schwefelkohlenstoffes in den Sulfocarbonaten 570.  
 Falk (F.), Einw. von Verdauungssaften auf Fermente 438.

- Farbwerke, vormal's Meister, Lucius und Brüning, Darst. von Farbstoffen 64. — Darst. von Zimmtsäure 264. — Darst. von Methylchinolin aus o-Nitrobenzyliden-aceton 435. — o-Nitrometamethylbenzaldehyd 557. — Darst. von Azofarbstoffen 735.
- Farquharson (J.), Widerstandsfähigkeit von Eisen und Stahl gegen Korrosion 575.
- Faucher, Siehe: Boutmy.
- Fauconnier (A.), Zweites Anhydrid des Mannits 23.
- Faulenbach (C.), Bestimm. der Stärke und des Traubenzuckers in Nahrungsmitteln 632.
- Fausserau (G.), Einfluß des Härtens auf den elektrischen Widerstand des Glases 339.
- Febre (A.), Mononitrosoresorcin 385.
- Feichtinger, Saure Reaktion mancher Papiersorten 237.
- Ferrari (P.), Bestimm. des Weinstens und der Weinsäure 727.
- Filhol (E.) und Senderens, Einw. des Schwefels auf die Oxyde 375. — Einw. von Schwefel auf die alkalischen Phosphate 376.
- Fischer (B.), Siehe: Wallach (O.).
- Fischer (E.), Coffein, Theobromin, Xanthin und Guanin 66.
- Fischer (F.), Kanalga'se 274. — Einfluß der künstlichen Beleuchtung auf die Luft in geschlossenen Räumen 429. — Verwendung des Leuchtgas'es zum Treiben von Maschinen 646. — Verwendung von Leuchtgas zur Entwicklung von Wärme 722. — Retortenöfen mit Gasfeuerung 799. 812.
- Fischer (F.) und Cohn (H.), Künstliche Beleuchtung 734.
- Fischer (O.), Darst. von Derivaten des Oxychinolintetrahydräts 266.
- Fittica (F.), Viertes Monobromphenol 756.
- Fittig (R.), Ungesättigte Säuren 402.
- Fittig (R.) und Ebert (G.), Cumarilsäure 403.
- Fittig (R.) und Jayne (H. W.), Phenyl-oxy-pivalinsäure 403.
- Flechsigg (E.), Cellulosezucker 598.
- Fleischmann (W.), Ziegenbutter 511.
- Fleissner (E.), Siehe: Lippmann.
- Flemming (H.), Säurebeständiger Kitt 254.
- Fletcher (Th.), Arrestvorrichtung für Schiebefenster an Abzügen 775.
- Fleury (G.), Freiwillige Zersetzung der Oxalsäure 547.
- Flight (W.), Evigtokit und Liskeardit 193. — Zwei neue Aluminiumminerale 390.
- Föhr, Quantitative Bestimm. sehr kleiner Silbermengen 424.
- Forcrand, de, Neutralisation der Glykolsäuren durch Basen 306. — Umw. von Glykolid in Glykolsäure 457. — Bildung des Natriumdiglykolates 530. — Alkoholate des Natriums 580. — Bariumalkoholat 582.
- Fort (J. A.), Physiologische Wirkung des Kaffees 564.
- Fossek (W.), Darst. von acetonfreiem Isobutyraldehyd 598. — Derivate des Isobutyraldehyds 598.
- Foster (W.), Trockne Destillation der Steinkohlen 198. — Verh. des Stickstoffes der Steinkohlen bei der trocknen Destillation 393.
- Fox (W.), Siehe: Wanklyn.
- Fränkel und Geppert, Atmung in verdünnter Luft 507.
- Franchimont (A. P. N.), Einw. von Essigsäureanhydrid auf Epichlorhydrin 84. — Paraldehyd 89. — Einw. von Säureanhydriden auf Aldehyde, Ketone und Oxyde 90. — Honig von Sumatra 138. — Vorlesungsversuche 209. — Einw. von Brom auf Cellulose und Stärke 514. — Einfluß des Salpetersäureanhydrides auf Amidokörper 680.
- Frank, Staßfurter Kalisalzfabrikation 574.
- Frankland (E.), Chemie der Akkumulatorzelle 452.
- Frankland (P. F.) und Jordan (F.), Gase, die sich bei der Umw. des Grases in Heu entwickeln 346.
- Frankland (P. P.) und Turner (T.), Einw. von Allyljodid auf Phenol 520. 683.
- Fresenius (R.) und Borgmann (E.), Naturweine 202.
- Freydl (J.), Trockne Destillation der Weinsäure und Zitronensäure 293.
- Fricke (A.), Siehe: Ernst.
- Friedburg (L. H.), Schwefelkohlenstoff 212.
- Friedel (C.), Aether der Phthalsäure 421.
- Friedel (C.) und Sarasin (Ed.), Künstliche Darst. von Albit 568. 699.
- Friedemann (G.), Piperinsäure und das Piperonal 642.
- Friedländer (P.), o-Amidobenzaldehyd 24.
- Friedländer (P.) und Weinberg (A.), Einige im Pyridinkern substituierte Chinolinderivate 138.
- Friedrich (R.), Monohalogensubstituierte Crotonsäuren 742.
- Frost (O. J.), Pearce's Arsenbestimmung 652.
- Gabriel (S.), Nitrosomethylbenzolverb. 178.
- Gätschenberger, Herstellung verzierter und bemalter Spiegel 253.
- Gal (H.), Durchgang alkoholischer Flüssigkeiten durch poröse Körper 164. — Einw. von Zinkäthyl auf die Amine und Phosphine 295. — Metallderivate der Amide 421.
- Gard (W. G.), Siehe: Copley.
- Garlandat, Apparat zum Reinigen und Erfrischen der Luft 93.
- Garnier (L.), Hydrotimetrie 570.
- Gasparin (P. de), Bestimm. der Phosphorsäure in der Ackererde 198.



- Gautier (A.) und Etard (A.), Bakterien-gärung der Eiweißkörper 617. 618.
- Gawalovski (A.), Aufbewahrung von Eisenvitriol 130. — Ermittlung des Mineralölgehaltes in Fetten und Harzen 191. — Bestimm. der Gerbsäure in Gerbmateri- alien etc. 200. — Scheidetrichter und Fett- bestimmungsapparat 364. — Darst. dampf- förmiger Uebermangansäure 501. — Neuer Indikator 626. — Prüfung der Tapeten 763. — Bürettenschwimmer 781. — Heber- brette 806.
- Gayon (U.) und Dupetit (G.), Umw. der Nitrate in Nitrite 73.
- Geissler (E.), Nachw. von Campecheholz- farbstoff im Wein 29.
- Geppert, Siehe: Fränkel.
- Gerber (M.), Die Hypothese von Prout 453.
- Gerdes (B.), Die bei der Elektrolyse des carbaminsäuren und kohlen-sauren Am- mons mit Wechselströmen und Platinelek- troden entstehenden Platinbasen 132.
- Gernez (D.), Erstarrungsdauer überschmol- zener Körper 81.
- Gerver (F.), Siehe: Kühn.
- Geuther (A.), Affinitätsgrößen des Kohlen- stoffes 481. — Salze der Sulfonsäuren 486. — Gelbes und rotes Bleioxyd 587. — Konstitution des Acetessigesters und des Benzols 597. — Neuer Abkömmling des Mannits 741. — Einw. von Phosphortri- sulfid auf Phenol und Kresol 756.
- Giacosa (P.), Froschei 553.
- Gilbert (J. H.), Siehe: Lawes.
- Gintl (W.) und Reinitzer (F.), Blätter von *Fraxinus excelsior* 73.
- Gissmann (R.), Verh. des Durols gegen Chromsäure und über Dinitrodurysäure 407.
- Giudice, Volumetrische Zinkbestimmung 6.
- Gladstone (J. H.) und Tribe (A.), Einw. des Kupferzinkpaares auf Stickoxyd 458. 676. — Wiedergewinnung von Jod aus organischen Jodrückständen 458. 673. — Vermeintliche Probe auf Alkohol 461. 703. — Einw. des Kupferzinkpaares auf Hydr- oxydamin 492. 680. — Reduzierende Wir- kungen von Bleischwamm 503. 678. — Einw. von Licht und Wärme auf Rohr- und Invertzucker 514. 681. — Elektrolyse der Schwefelsäure 585. 673.
- Gladysz (Th.), Darst. von Aluminium- chlorid 262.
- Gminder (W.), Darst. von Brenngasen und Leuchtgas aus Posidonienschiefer 64.
- Godefroy, Vereinigte Wirkung von Ka- liumdichromat und Halogenen auf organi- sche Substanzen 658.
- Goldschmiedt (G.), Zersetzungsprodukte der Salicylsäureanhydride 298. — Destilla- tionsprodd. des p-oxybenzoesäuren Kalkes 307. — Papaverin 696.
- Goldschmiedt (G.) und Wegscheider (R.), Derivate des Pyrens 389.
- Goldstein (M.), Auswaschflasche 805.
- Gollner, Härteskala für Metalle 237.
- Goodwin (W. L.), Natur der Lösung 107.
- Goppelsroeder (F.), Anwendung der Elek- trolyse in der Färberei und Druckerei 9.
- Gorgen (A.), Mangansulfid 171. — Verbb. des Mangansulfits mit den alkalischen Sulfiten 171. — Künstlicher Hausmannit 568. — Künstliche Darst. von Schwer- spat, Cölestin und Anhydrit 568. — Künstliche Darst. von Rhodonit und Te- phroit 699.
- Gottstein (L.), Zwei neue Caprolactone 402.
- Goulard (L.), Siehe: Montblanc.
- Grässler (F.), Diazotierungsverfahren 64.
- Gramont (A. de), Einw. von Aldehyd auf Propylglykol 594.
- Grandeau (H.), Zersetzung der Phosphate durch Kaliumsulfat 1.
- Gratzer, Reinigung von Petroleumbenzin 768.
- Graves (R. E.), Siehe: Plimpton.
- Greiff (Ph.), Darst. von Farbstoffen 64.
- Grete (E. A.), Bestimm. des Stickstoffes im Salpeter 278. — Bestimm. der Phosphor- säure 278.
- Griffin, Erkennung von Arsen neben An- timon 628.
- Griffiths (A. B.), Guanolager in Australien 75. — Zellinhalt einiger Pflanzen 273. 440. — Beiträge zur Mineralchemie 390.
- Grigorjew (P.), Analyse der Wässer der Moskauer Quellen 28.
- Grimaux (E.), Phenolchinolin 309.
- Grosjean (B. J.), Chemie der Wein- und Zitronensäure 38. 596. 818.
- Grouven (H.), Darst. von schwefelsaurem Ammoniak 64. — Darst. von Strontium- carbonat 814.
- Gruber (M.), Nachweis und Giftigkeit des Kohlenoxydes 809.
- Grüneberg (G.) und Vorster (J.), Fabri- kation kohlen-saurer und kaustischer Al- kalien 556.
- Grüning (W.), Darst. reiner Bromwasser- stoffsäure 466. — Prüfung von Chininum hydrobromatum 668.
- Gruner, Relative Oxydierbarkeit von Guß- eisen, Stahl u. Schmiedeeisen 130.
- Guareschi (J.) und Mosso (A.), Ptomaine 539.
- Guentz, Auflösung der Fluorwasserstoffsäure in Wasser 457. — Bildungswärme der Kaliumfluoride 583.
- Guignard, Siehe: Thomas.
- Guillard, Nachw. von schwefliger Säure und Untersalpetersäure in Gasgemischen 276.
- Guimaraes, Physiologische Wirkung des Kaffees 565.
- Gustavson (G.), Umw. des primären Propyls in sekundäres 228. — Ursachen des grösseren Effektes bei Reaktionen mit Aluminiumchlorid und -bromid 344.
- Guthzeit (M.), Siehe: Conrad.
- Guyard (A.), Jodstickstoff 673. — Nachw.

- von Mangan im Zink und von Wismut im Blei durch Elektrolyse 702.  
Guyot (P.), Calcination des Alaunsteins von Tolfa 202.
- Haas (B.)**, Vergleichende Zuckerbestimmungen 425.
- Habermann (J.)**, Basische Sulfate 678. — Arbutin 697.
- Habermann (J.) und Hönig (M.)**, Einw. von Kupferoxydhydrat auf einige Zuckerarten 367.
- Haeck (E. van) und Schreier (J.)**, Gewinn von Paraffin 64.
- Härlin**, Saure Reaktion mancher Papierarten 178. 350.
- Hagen (E.)**, Physikalische Eigenschaften des Kaliums und Natriums 129.
- Hager (H.)**, Prüfung des Copaivabalsams 251. 315. — Prüfung des Wismutsubnitrates 313. — Ammoniumarseniat 498. — Neues Reagens auf Ammoniakgas 569. — Reaktion auf salpetrige Dämpfe etc. 650.
- Haines (R.)**, Helvit 193.
- Haitinger (L.)**, Einw. von Schwefel auf Phenolnatrium 296.
- Halberstadt (W.)**, Trennung der Vanadinsäure von den Metallen 183.
- Hall (F. P.)**, Einw. von organischen Säuren auf Blei und Zinn 567.
- Hallock (H. P.)**, Bestimm. des Schwefelwasserstoffes im Leuchtgas 248.
- Hamburger (H. J.)**, Siehe: Mulder.
- Hammarsten (O.)**, Ist Casein ein einheitlicher Stoff? 541. — Faserstoff 714.
- Hammerschmidt (Fr.)**, Künstliche Veränderung von Gips und Anhydrit 567.
- Hampe (W.)**, Wasserfreie Oxalsäure als Titrsubstanz für Normallösungen 276.
- Hanriot**, Derivate des Strychnins 309. — Säure, die bei der Oxydation des Strychnins entsteht 538. — Umw. von Brucin in Strychnin 612.
- Hanriot und Blarez**, Löslichkeit von Strychnin in Säuren 436.
- Hansen (A.)**, Nachw. von fremdem Fett im Butterfett 250.
- Hantzsch (A.)**, Synthese pyridinartiger Verb. aus Acetessigäther und Aldehydammoniak 42.
- Hart (W. P.)**, Selen in roher Salzsäure 753.
- Hartley (A.)**, Siehe: Moritz (E. R.).
- Hartley (W. N.)**, Homologe Spektre 257. — Spektrum des Berylliums 380. 585.
- Harvey (J. W. Ch.)**, Bestimm. des Mangansuperoxydes 199. — Prüfung von Chlorkalk 249. — Bestimm. der Chromsäure 280.
- Haussmann**, Siehe: Lauber.
- Hautefeuille (P.) und Margottet (J.)**, Verb. der Phosphorsäure und der Kieselsäure 379.
- Hay (M.)**, Neues Alkaloid in Cannabis indica 667.
- Hazura (K.)**, Nitroresorcin-sulfosäure 602. — Siehe: Weidel (H.).
- Heckmann (J.)**, Dinitrophenylacetessigester 744.
- Hehner (O.)**, Bestimm. der Härte des Wassers ohne Seifenlösung 626.
- Heinzerling (Ch.)**, Schnellgerberei 64.
- Hellon (R.)**, Siehe: Tscherniac.
- Helmhacker (R.)**, Antimonhüttenprozesse 201.
- Hempel (A.)**, Prodd. der trocknen Destillation von p-Oxybenzoesäure 683.
- Henke (G.)**, Colocynthin 266.
- Henneberg (W.)**, Verdauung stickstoffhaltiger Futterbestandteile 273.
- Henninger (A.)**, Methämoglobin 183. — Einw. von Ameisensäure auf Erythrit 484.
- Henriques (R.)**, Nitroverb. des Phenols 54.
- Henry (L.)**, Reaktionsfähigkeit der Halogene in den gemischten Haloidäthern 340. — Phenolabkömmlinge 408. — Derivate des Hexylens aus Mannit 593. — Hexylenoxyd 711.
- Hensgen (C.)**, Einw. von Chlorwasserstoffgas auf Sulfate 677.
- Hentschel (W.)**, Phenylierte Kohlensäureäther 178. — Darstell. von symmetrischem Diphenylharnstoff und Triphenylguanidin 664.
- Henzold (O.)**, Bildungsweise des Anthracens 536.
- Hepp (P.)**, Additionsprodd. von Nitroderivaten mit Kohlenwasserstoffen 52. — Trinitroderivate des Benzols und Toluols 52.
- Hermann (R. P.)**, Galvanometallurgie 783.
- Herzfeld (A.)**, Isomere Glykonsäuren 743. — Maltose 755.
- Herzig (J.)**, Guajakonsäure und Guajakharzsäure 150. — Einw. von salpetriger Säure auf Guajakol 150.
- Hesechus (N. A.)**, Luftkalorimeter 34.
- Hesse (O.)**, Hydroconchinin und Conchinin 184. — Benzochinon 758.
- Hessel (C.)**, Fabrikation von Wasserstoff 80.
- Heumann (K.)**, Siehe: Bohn.
- Hidden (W. E.)**, Mineralien aus Nordcarolina 25.
- Hiepe (O.)**, Siehe: Schnitt (C.).
- Hill (H. B.)**, Substituierte Akryl- und Propionsäure 213.
- Hill (H. B.) und Mabery (Ch. F.)**, Tetrabrompropionsäuren 177.
- Hiller (J. G.)**, Katechu gegen Kesselstein 825.
- Hilt**, Natur der Schlagwetter 555.
- Himly**, Erhaltungssalze 793.
- Hinsberg (C.)**, Oxalsäurederivate des m-Nitro-p-Toluidins 183.
- Hirsch (A.) und Co.**, Schützender Überzug für Stahl 80.
- Hittorf (W.)**, Leuchten der Flamme 323.
- Hjelt (E.)**, Lactone 402.
- Hjelt (E.) und Collan (U.)**, Ledumcampher 25.
- Hock (C.)**, Gefärbte ätherische Öle 205.
- Hodgkinson (W. R.)**, Siehe: Matthews.

- Hodgkinson (W. R. E.) und Matthews (F. E.), Derivate des Fluorens 216. 408.
- Höfer (H.), Petroleum auf Ascherson 351.
- Höning (M.), Siehe: Habermann.
- Hönig (M.) und Zatzek (A.), Direkte Bestimmung der Kohlensäure. — Einw. von Kaliumpermanganat auf Schwefelverb. 702.
- Hofmann (A. W.), Krystallisiertes Cumin 183. — Vorlesungsversuche 361.
- Hofmann (K. B.), Geschichte des Zinks 3.
- Holzner, Schulze'sche Tafeln 734.
- Hoogewerff (S.) und Dorp (W. A. van), Chinolin aus Steinkohlenteer und aus den Chinaalkaloiden und Oxydation desselben durch Kaliumpermanganat 69. — Darst. der Kohlensäure behufs der Bestimmung des Stickstoffes als Gas 196. — Lepidin 310. — Cyanin des Chinolins 311. — Farbstoffe vom Chinolin und Lepidin 434. — Oxydation des Strychnins durch Kaliumpermanganat 794.
- Hoppe-Seyler (G.), Indigo bildende Substanzen im Harn und künstlicher Diabetes mellitus 505. — Physiologisches Verh. der o-Nitrophenylpropionsäure 561.
- Horbaczewski (J.), Synthese der Harnsäure 24.
- Horne, Siehe: Ihlec.
- Houzeau (A.), Gehalt des Regenwassers an Ammoniak 168.
- Hübe, Prüfung des Bienenwachses 795.
- Hübner, Siehe: Wegelin.
- Hüfner (G.) und Külz (R.), Sauerstoffgehalt des Methämoglobins 552. — Physiologische Chemie des Blutes 698.
- Hüfner (G.) und Otto (J.), Krystallinisches Methämoglobin 553.
- Hütte (Verein), Taschenbuch für Chemiker und Hüttenleute 669.
- Hugouenq (L.), Bestimmung des Harnstoffes 634.
- Humpidge (T. S.), Atomgewicht des Berylliums 380. 501.
- Hundeshagen (F.), Synthese des Lecithins 699.
- Hurff (G. B.), Siehe: Austen.
- Hurter (F.), Chlorindustrie 636.
- Husemann (Ph.), Ptomaine 539.
- Husson (C.), Über die Gewürze, besonders Salz und Essig 562. — Nachw. von Blut in gewaschenen Kleidungsstücken 823.
- Ihlec und Horne, Phosphoreszierende Emaille 94.
- Isambert, Ammoniumdisulfhydrat 82. — Dämpfe des Carbamides 164. — Phosphoresquisulfid 468. — Sulfide des Phosphors 469. — Subsulfide des Phosphors 469.
- Isambert (F.), Dissociation des Bromphosphoniums 369. — Dampfspannung des Äthylaminsulfhydrates und des Diäthylaminsulfhydrates 370.
- Jackson (C. L.) und Menke (A. E.), Substanzen aus der Curcumawurzel 438. — Curcumaöl 488.
- Jackson (E.), Nachw. von Titan 314.
- Jackson (H.), Einw. von konzentrierter Schwefelsäure auf Kaliumjodid 470. 585.
- Jacobsen (E. und J.), Bleichen von vegetabilischen und animalischen Substanzen 350.
- Jacobsen (J.), Siehe: Jacobsen (E.).
- Jaffe (M.), Tyrosinhydantoinensäure 531. — Mannit im Hundeharn 554. — Empfindliche Reaktion auf Kynurensäure 632.
- Jahn (H.), Elektrolytische Studien 588. 604.
- Jahns (E.), Agaricinsäure 389. — Löslichkeit der Harnsäure in Salzlösungen 645.
- Jaksch (R. v.), Acetessigsäure im Harn 622.
- James (J. W.), Äthylenchlorobromid und Derivate des Äthylenchlorosulfocyanides 49. 340.
- Jamin (J.), Kritischer Punkt der kondensierbaren Gase 459.
- Jannettaz (E.), Neel und Clermont, Krystallisation der Körper unter hohem Druck 580.
- Janny (A.), Acetoxime 137.
- Janovsky (H.), Direkte Substitutionsprodd. des Azobenzols 43.
- Janovsky (J. V.), Amidoazobenzolparasulfosäure 598. — Nitro- und Amidoderivate des Azobenzols 693.
- Japp (F. R.), Konstitution des Lophins, Amarins und Glyoxalins 55. — Konstitution des Lophins 55. 181.
- Japp (F. R.) und Streatfield (F. W.), Kondensationsprodd. des Phenanthrenchinons mit Acetessigäther 61. 149.
- Jarolimek (A.), Beziehung zwischen der Spannung und Temperatur gesättigter Wasserdämpfe und gesättigter Kohlenwasserstoffe 97. 337.
- Jayne (H. W.), Phenylbutyrolacton und die Phenylparakonsäure 403. — Siehe: Fittig.
- Jehn (C.), Ziegenbutter 425.
- Jodin (V.), Photochemisches Verh. des Ferrioxalates 36. — Rolle der Kieselsäure bei der Vegetation des Mais 619.
- Jörgensen (S. M.), Chemie der Rhodiumammoniakverbb. 502.
- Johanson (E.), Gerbstoffbestimmung. 727. — Bestimmung des Alters der Biere 731.
- Joly (A.), Über Bor 585.
- Joly (N.), Glairin oder Baregin 194. 812.
- Jordan (F.), Siehe: Frankland.
- Jüptner (H. Freiherr v.), Bunte'sche Gasbürette 358. — Übermangansaures Kali als Titerflüssigkeit 700. — Bestimmung der Silicierungsstufe von Schlacken 731. — Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes in Eisen und Stahl 778.
- Just (F.), Einfl. des asymmetrischen Kohlenstoffatoms auf Äthane 141.

- Kabath's elektrischer Akkumulator 683.  
 Kachler (J.) und Spitzer (F. V.), Bildungsweise der isomeren Dibromcampher 665. — Einw. von Natrium auf Campher 665. — Verh. der isomeren Dibromcampher gegen Salpetersäure 666. — Oxycampher aus  $\beta$ -Dibromcampher 666.  
 Kalecsinszky (A.), Amphibol von Szarvaskő 217. — Mineralwasser von Rosenau 569.  
 Kalischer, Molekularstruktur und Leitungsfähigkeit der Metalle 252.  
 Kanonnikoff (J.), Brechungsvermögen organischer Verb. in Lösungen 529.  
 Karavodin (V. V.) Töpler'sche Luftpumpe 806.  
 Katschinsky (F. A.), Darst. von Kolloidumwolle 9.  
 Kauder (E.), Einw. von Fünffach-Chlorphosphor auf Succinylchlorid 742.  
 Kayser (R.), Darst. von Lustrefarben mittels Carbonsäure 391. — Italienische Rotweine 431. — Apfelmöste 442. — Antimon in gefärbten Geweben 566. — Gefärbtes Safranpulver 567. — Früchte und Fruchtsäfte 714. — Untersuchung von Nahrungsmitteln und Genußmitteln 734.  
 Keil (M.), Schweißen des englischen Gußstahles 202. — Oleomargarinindustrie 670.  
 Keim (A.), Herstellung wetterbeständiger Wandgemälde 368.  
 Keiser (E. H.), Siehe: Remsen (I.).  
 Kelbe (W.) und Warth (C.), m-Isocymidin 792.  
 Kendall (J. A.), Fabrikation von Benzolderivaten 80.  
 Kern (O.), Siehe: Kühn.  
 Kessler (L.), Härten von Kalkstein 470.  
 Kiliani (H.), Saccharin und Saccharinsäure 177. — Saccharon und Saccharin 516.  
 Kingzett (C. T.), Asphaltanalysen 637.  
 Kissling (R.), Bestimm. des Nikotins in Tabaken 425.  
 Kittler (E.), Elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes 17.  
 Kjeldahl (J.), Bestimm. des Stickstoffes in organischen Körpern 626.  
 Klein (D.), Borowolframate 380. — Doppelsalze der Schleimsäure 486. — Bariumborowolframat 504.  
 Klement (C.), Wasserbad mit konstantem Niveau.  
 Klepl (A.), Darst. von Chlorkohlensäuremethylläther 49. — Verh. der Oxybenzoesäure gegen Atzbaryt 344.  
 Klunge, Nachw. von Eugenol in ätherischen Ölen 6. — Nachw. von Aloe 670.  
 Knecht (E.), Fluoresceinreaktion 54.  
 Knijper (H. F.), Alkohol im Gehirn bei Trunkenheit 642.  
 Knop (W.), Perlen von mit Gas gesättigten Flüssigkeiten 14.  
 Knorre (G. v.), Wolframverb. 331.  
 Knublauch (O.), Apparat zur Bestimm. des Ammoniaks 355.  
 Koechlin (C.), Anilinschwarz 174.  
 Köchlin (H.), Indophenol 282.  
 König (A.), Ersetzung der Salpetersäure in galvanischen Elementen durch Wasserstoffsuperoxyd 1.  
 König (J.), Reinigung von Abfallwasser 174. — Stickstoffbestimm. in Perugano 278.  
 Körner und Böhringer, Alkaloide der Angusturarinde 613.  
 Körner (H.), p-Normaldipropylbenzol 408.  
 Kohlmann (B.), Apparat zur Maßanalyse 771.  
 Kolbe (H.), Antiseptische Eigenschaften der Kohlensäure 8. 547. — Begründung meiner Urteile über Baeyers wissenschaftliche Qualifikation 83. — Kritisch-chemische Gänge 529. 738. — Isatin 533. — Chemische Konstitution des Acetylisatins und der Acetylisatinsäure 665. — Darst. von Phenetol 520. — Darst. von Nitrophenetol 521.  
 Komnenos (T.), Einw. von Fettaldehyden auf Malonsäure und Äthylmalonat 491.  
 Koninck (O. de), Isomerie in der Pyridinreihe 215. — Die Anderson'sche Reaktion 723. — Einw. der Pyridinbasen auf Alkyljodide 725. — Physiologische Wirkung des Picolins 246.  
 Koninck (W. O. de), Basische Pyridinderivate des Cinchonins 70.  
 Konovaloff (D.), Pyrosulfurylchlorid 115. 327. 328.  
 Kossel, Chemie des Zellkernes 440.  
 Kossel (A.), Gepaarte Schwefelsäuren 521.  
 Kothe (J.), Feuerfeste Asbestfarbe 254.  
 Krajevic (K.), Elastizität von Gasen 34.  
 Kratschmer (F.) und Sztankovanszky, Bestimm. der Phosphorsäure 198.  
 Kraut (K.), Chlorkalk und Chlorkalium 2. 731.  
 Krehel (G.), Bestimm. der freien Fettsäuren in Ölen 652.  
 Kretschy (M.), Oxydation von Kynurin und Kynurinsäure 308.  
 Krukenberg (C. Fr. W.), Genese der Galtenfarbstoffe und der Melanine 809.  
 Kühn (G.), Gerver (F.), Schmöger (M.), Thomas (A.), Kern (O.), Struwe (R.) und Neubert (O.), Verdaulichkeit der Weizenkleie und des Wiesenheues 445.  
 Külz (E.), Synthetische Vorgänge im tierischen Organismus 642.  
 Külz (R.), Laserpitin 266. — Bestimm. des Molekulargewichtes des Schweinehämoglobins 553. — Siehe: Hüfner.  
 Kunde (M.) und Tenthorn (G.), Bestimm. der Alkalien bei Gegenwart von Phosphor- und Borsäure 266.  
 Kunheim & Co., Anwendung der flüssigen Kohlensäure 671.  
 Kupelwieser (F.), Neuere Fabrikationsmethode für Eisen und Stahl 731.  
 Kutschewer (M. G.), Einw. der Kohlenwasserstoffe der Ätylenreihe auf Mercurisalze 23.

- Laatsch (H.), Äthylidenoxychlorid 481.  
 Lachowicz (Br.), Ein Beitrag zur chemischen Statik 658. — Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe 740. — Galizisches Petroleum 740. — Dichlorphenanthron 760.  
 Ladenburg (A.), Konstitution des Atropins 538.  
 Lalande (F. de) und Chaperon (G.), Neues galvanisches Element mit Kupferoxyd 770.  
 Landmann (B.), Destillationsapparat für Alkoholbestimmungen 777.  
 Landolph (Fr.), Zersetzungsprodukte des  $\alpha$ -Fluorboracetons 294.  
 Landrin (E.), Puzzolane 250.  
 Landsberg, Silberproduktion Deutschlands 766.  
 Landsberg (M.), Imide zweibasischer Säuren 59.  
 Langbein (G.), Galvanische Vernickelung 794.  
 Langer (C.), Substitution aromatischer Amine 58.  
 Langer (C.) und Meyer (V.), Chlor und Brom 117.  
 Langlebert, Samen von Lein und Sesam 521.  
 Laroche (J. P.), Siehe: Prat.  
 Lauber und Hausmann, Anwendung von Baeyer's künstlichem Indigo 46.  
 Lauterborn (F.), Darst. von Aluminium 80.  
 Lawes (J. B.), Gilbert (J. H.) und Warrington (R.), Chemie der Elfenkreise 273.  
 Le Bel (J. A.), Amylalkohol, als Nebenprodukt bei der Alkoholgärung 482.  
 Le Chatelier, Siehe: Mallard.  
 Le Chatelier (H.), Brennen des Gipses 498.  
 Lecop de Boisbaudran, Abscheidung des Galliums 96. 130. 501. 587. 678. 753. — Kaliumiridiumsulfat 458. — Empfindliche Reaktionen der Iridiumsälze 459.  
 Ledebur, Kohlensäure- oder Kohlenoxydgasbildung bei Verbrennung der Kohle 253.  
 Leeds (A. R.), Umw. von Kohlenoxyd in Kohlensäure 585.  
 Lefort (J.), Mineralwasser von Heucheloup 567.  
 Legal (E.), Neue Acetonreaktion 652.  
 Legler (L.), Neues Produkt der langsamen Verbrennung des Äthyläthers 420.  
 Lehmann (O.), Krystallanalyse, Mischkrystalle und übersättigte Lösungen 795.  
 Lehmann (V.), Nachw. des Quecksilbers 630.  
 Lehner, Gummi-Ersatzmittel bei der Bronze-fabrikation 80.  
 Lellmann (E.), Physikalische Isomerie 107. — Derivate des Diphenyls 178. — Chemisches Verh. der drei isomeren Phenylendiamine 183. — Verschiedenes chemisches Verhalten aromatischer Diamine 760.  
 Lembach und Schleicher, Darst. von Farbstoffen 96.  
 Lemoine (G.), Phosphoresquisulfid 469.  
 Lenz (W.), Verdünnung und Mischung von Lösungen 453. — Reinigung von Schwefelwasserstoff 626. — Gehaltsbestimmung von käuflichem Jodkalium 629.  
 Leod. Siehe: Mac Leod.  
 Leonhardt (O.), Verzinkung und Verbleiung von Eisen 348.  
 Leplay (H.), Weisse schlesische Zuckerrübe 73. 286. — Über Mais 73. 186.  
 Lescoeur, Hydrate des Baryts 499.  
 Levallois (A.), Einw. von Bleisulfid auf die metallischen Chloride 503.  
 Levat, Alkohol aus Melonensaft 662.  
 Lewis (D. S.), Siehe: Storer.  
 Lewis (G. T.), Darst. von Bleiglätte und Mennige 557.  
 Lewy (L.), Trennung von p-Toluidin und o-Toluidin, sowie des Anilins und p-Toluidins vom o-Toluidin 523.  
 Liddle (W. T.), Siehe: Barnes.  
 Lidoff (A.) und Tichomiroff (V.), Elektrolyse chlorsaurer Salze 21.  
 Lieben (A.) und Zeisel (S.), Kondensationsprodukte der Aldehyde 283. 597.  
 Lieber (C.), Anwendung des Aluminiumpalmitates 173. — Darst. von Barium- und Strontiumcarbonat 800.  
 Liebermann (L.), Nachw. der schwefligen Säure im Wein 197. — Gärung und Fermente 271. 282. — Eiweißkörper der Milch 425. — Maßanalytische Bestimm. des Fettgehaltes der Milch 632.  
 Liesegang, Bereitung von Bromjodsilbergelatine 555.  
 Lindet (L.), Mannit in der Ananas 595.  
 Lindo (D.), Bestimm. der Phosphorsäure 821.  
 Lipp (A.), Siehe: Erlenmeyer.  
 Lippmann (E. O. von), Koniferin in den verholzten Geweben der Zuckerrübe 398. 411. — Neue Säure im Rübensaft 550.  
 Lippmann (E.) und Fleissner (E.), Azyline 681.  
 List (E.), Ist Ameisensäure ein Bestandteil des Rums 281. — Schwefelsäure im Wein 734.  
 Livache (Ach.), Einfluß gewisser Metalle auf Öle 202.  
 Liveing (G. D.) und Dewar (J.), Absorption der ultravioletten Strahlen durch verschiedene Substanzen 258. — Umkehrung der Wasserstofflinien 259.  
 Loew (O.), Protoplasma 614. — Gegen Baumann 614. — Konstitution des Albumins 614.  
 Löwe (J.), Nachw. und Bestimm. der Metalle im Kupfer 133. — Aufbewahrung von Sauerstoffgas im Zinkgasometer 340. — Kupferoxydhydrat 504.  
 Lohr (A.), Bestimm. von Zink 459.  
 Lohse (J.), Darst. von Strontian 765.  
 Loiseau (D.), Einw. von Kohlensäure auf Zuckerkalklösungen 818.  
 Longi (A.), Nachw. verschiedener Säuren 422.

- Louise (E.), Neuer Kohlenwasserstoff 43. Benzoylmesitylen 216.
- Lucius, Siehe: Farbwerke.
- Ludwig (E.), Danburit 193.
- Ludwig (E.) und Renard (R.), Vesuvian 193.
- Ludwig (R.), Siehe: Tiemann.
- Luginin (W.), Apparat zur Bestimm. der spezifischen Wärmen 34. — Messung der Verbrennungswärme organischer Substanzen 34.
- Lunge (G.), Spezifisches Gewicht der Lösungen von Ammoniak 458. — Meersaline Giraud in Südfrankreich 731. — Oxydation der Schwefelverb. in der Fabrikation von kaustischer Soda 823. — Einheitliche internationale Analysemmethode 823.
- Lunge (G.) und Naef (P.), Spezifisches Gewicht der Schwefelsäure 399. — Chlorkalk 635. 731.
- Lyte (F. M.), Gewinnung von Blei und Silber aus gemischten Erzen 96. — Fabrikation von Bleisuperoxyd 572.
- Maas (H.), Fäulnisalkaloide 712.
- Mabery (Ch. F.), Siehe: Hill.
- Mac Cay (L. W.), Volumetrische Bestimm. des Arsens 628.
- MacLeod, Verdampfung im Vakuum 529. 988.
- Macaluso (D.), Freiwillige Oxydation des Quecksilbers 788.
- Macarthur (R.), Bestimm. von Zink als Schwefelzink 313.
- Maccagno, Meteorstaub und Saharasaand 390.
- Märcker (M.), Stickstoffhaushalt des Bodens 698. — Untersuchung von Superphosphaten 797.
- Majert (W.), Darst. eines blauen Farbstoffes 96.
- Mallard und Le Chatelier, Verbrennung von Gasgemengen 82. — Entzündung explosiver Gasmenge 108. 261. 375. — Dimorphismus des Silberjodids 587.
- Mallet (J. W.), Fraktionierte Entwässerung von Ammoniumalaun 22. — Bestimm. der organischen Substanzen im Trinkwasser 570.
- Maly (R.) und Andreasch (R.), Caffein und Theobromin 612.
- Maly (R.) und Emich (Fr.), Verh. der Gallensäuren zu Eiweiß und Peptonen 312.
- Mandelin (K.), Violaquercitrin 537.
- Mandelin (K. F.), Vanadinschwefelsäure, ein neues Reagens für Alkaloide 460. 631.
- Mangini, Jodwismut-Jodkalium als Reagens auf Alkaloide 722.
- Manufacture de Javel in Paris, Fabrikation der Schwefelsäure 668.
- Maquenne, Zersetzung der Ameisensäure durch das elektrische Effluvium 134. — Kobaltammoniakverb. 213. — Zersetzung organischer Körper durch das elektrische Effluvium 593.
- Maquenne (L.), Einw. von Kohlenoxyd auf Wasserdampf 379. — Siehe: Deherain.
- Marcano (V.), Brotgärung 248. — Bildung beträchtlicher Mengen von Alkohol bei der Brotgärung 808.
- Marchand (E.), Prüfung der im Wasser suspendierten Körperchen 642.
- Marcus, Siehe: Oechsner.
- Margottet (J.), Siehe: Hautefeuille.
- Marguerite-Delacharlonny, Typisches Hydrat des neutralen Aluminiumsulfates 380.
- Markownikoff (V.) und Ogloblin (V.), Chlorierung der Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Petroleums 228.
- Marquis, Quantitative Bestimm. der Weingerbsäure 761.
- Marshall (J.), Bestimm. des Molekulargewichtes des Hundehämoglobins 553.
- Martenson (J.), Das medizinische Thermometer 381. 393.
- Massalski (W.), Stickstoffbestimm. in ammoniakhaltigen Düngemitteln 627.
- Masson (O.), Einw. von salpetriger Säure auf Glycerin 484. 679.
- Matthews (A. E.) und Hodgkinson (W. R.), Acetessigesterdarstellung 135.
- Matthews (F. E.), Kondensationsprodukte von Aldehyden 263. 488. — Siehe: Claissen. — Siehe: Hodgkinson.
- Matthieu-Plessy, Dreibasisches Aluminiumoxalat 788.
- Maumené (E. J.), Önocyanin 5. — Hydrate des Chlors 379. — Schmelzbarkeit der Salze 578. — Hydrate des Baryts 501.
- Mauro (F.) und Panebianco (R.), Fluoride und Oxyfluoride des Molybdäns 22.
- Mauthner (J.), Optisches Drehungsvermögen des Leucins und Cystins 486.
- Mayer (A.), Gärung außerhalb der Hefezellen 616. — Dopplerit 699. — Aufrahmungsverfahren der Milch mittels Natron 716.
- Mayer (L.), Nachw. von Wollschweifsfett im Unschlitt 280. — Oxydüberzug für Eisen 525.
- Mayer (Leop.) und Wagner (O.), Bauxitanalysen 558.
- Méhu (C.), Einwirk. von Glycerin auf gewisse ätherische Lösungen 712.
- Meidinger, Vernickelung von Zink 413.
- Meissl (E.), Nachw. von Benzoesäure und Borsäure in der Milch 199. — Bestimm. des Invertzuckers neben Rohrzucker 633.
- Meissl (E.) und Böcker (F.), Bohnen von Soja hispida 619.
- Meister, Lucius und Brüning, Siehe: Farbwerke.
- Meldola (R.), Konstitution einiger Bromderivate des Naphtalins 148. — Einwirk. von Dibromnaphtol auf Amine 148. — Bromderivate des Naphtalins 61. — Zur Rosanilingruppe gehörende Farbstoffe 638.
- Melikoff (P.), Addition der unterchlorigen Säure zu  $\beta$ -Crotonsäure 38.
- Menke (A. E.), Siehe: Jackson.

- Mennel (E.), Mekonsäure und Derivate ders. 149.
- Menschutkin (N.), Bildung und Zersetzung des Acetanilids 59. — Verdrängung der Basen in neutralen Salzen 164. — Bestimm. der Isomerie der Säuren durch die Anfangsgeschwindigkeit ihrer Ätherifikation 743.
- Mering, v., Wirkung von Kaliumchlorat 809.
- Merling (G.), Tropin 434.
- Merz (V.) und Weith (W.), Nitroderivate des Naphtalins 61.
- Meulen, Siehe: Van der Meulen.
- Meunier (St.), Bauxit und Brauneisenstein 568.
- Meyer (A.), Suberin 818.
- Meyer (E. v.), Kyanäthin 51. — Kyanmethin 343.
- Meyer (H.), Bestimm. der Alkaloide der Chinarinde 7. — Quantitative Bestimm. der gesamten Alkaloide der Chinarinde 200.
- Meyer (L.), Thermoregulator 769. — Luftbäder 769.
- Meyer (R.), Hydroxylierung durch direkte Oxydation 755.
- Meyer (V.), Dampfdichtebestimmung 107. — Salzsäures Hydroxylamin 137. — Siehe: Langer.
- Meyer (V.), und Ceresole (M.), Konstitution der Nitrosokörper 133.
- Meyer (V.) und Constam (E. J.), Azaurolsäuren 37.
- Meyke (W.), Reinigung einer mit Eisen verunreinigten Citronensäure 486.
- Michaelis (A.) und Reese (A.), Aromatische Antimonverbb. 183.
- Michaelis (H.), Quecksilberzelle als Ersatz für Gummischlauchverbindung 366.
- Michaelis (W.), Prüfung der Cemente und Cementmörtel 96.
- Miest, Siehe: Blas.
- Mikowetz (H. und Co.), Kopieren von Drucksachen 575.
- Miller, Kohlenwasserstoffe des Camphers 610.
- Miller (A. K.), Brenzcatechincarbonensäuren 758.
- Miller (W. v.), Siehe: Doebner.
- Millot, Bestimm. der zurückgegangenen Phosphorsäure 628.
- Mills (B. J. B.), Sprengstoffe 432.
- Mills (E. J.) und Takamine (J.), Absorption verdünnter Reagenzien durch Baumwolle etc. 196. 331.
- Mixter (W. G.), Sauer's Methode zur Bestimm. des Schwefels 356.
- Möhlau (R.), Acetophenonanilid 24. 25. — Bromacetophenon 24. 25. — Diphenyldiisindol 24. 25.
- Mönch (C.), Aragonit in der Mineralwasserfabrikation 176.
- Moissan (H.), Blaufärbung des Wasserstoffsperoxyds durch Chromsäure 586.
- Molcanowsky (N.), Darst. von Azoxybenzol 24.
- Mollenda (A.), Volumetrische Bestimm. der Phosphorsäure in Superphosphaten 323.
- Montblanc (Graf Ch. de) und Goulard (L.), Apparate zur Bereitung von Ammoniaksoda 432.
- Moritz (E. R.) und Hartley (A.), Zusammensetzung der Biertreiber 573.
- Moritz (J.), Zuckerbestimmung 201.
- Moritz (J. J.), Wickersheimer's Weinkonservierungsfähigkeit 445.
- Morley (H. F.) und Laait (W. J.), Thiozalsäureäther 744.
- Morrell (T. T.), Gasgebläselampe 364.
- Mosso (A.), Siehe: Guareschi.
- Moussette, Brotagärung 549.
- Moyret (M.), Bleichen mit schwefliger Säure 30.
- Muck (F.), Bestimm. von Chlor in Flüssigkeiten 423. — Selbstentzündung von Steinkohle 554. — Gewinn. von Barium- und Strontiumverbb. 763.
- Müller (A.), Molkenbrot 282.
- Müller (H.), Akkumulator 452.
- Müller (M.), Atztinte für Glas 767.
- Müller (Th.), Herstellung von Schmucksteinen aus Zinkoxyd und Chlorzink 432.
- Müller (W.), Nachw. von Zucker im Harn 7.
- Müller-Erbach (W.), Die aus der Dichtigkeit abgeleitete Verwandtschaft einiger Gruppen von Verbb. 457. 740.
- Müntz (A.), Bestimm. des Schwefelkohlenstoffes in den Sulfocarbonaten 458.
- Müntz (A.) und Aubin (E.), Bestimm. der Kohlensäure in der Luft 545. — Quellen des gebundenen Stickstoffes an der Oberfläche des Bodens 619.
- Müseler, Sicherheitslampe 356.
- Mulder (E.), Cyanursäure 177. — Thermochemische Oxydation in wässriger Lösung durch freien Sauerstoff 401. — Fortpflanzungsgeschwindigkeit der chemischen Reaktion und die Leitungsfähigkeit der Nerven 530. — Eigenschaften der Normalcyanursäure 792.
- Mulder (E.) und Hamburger (A. S.), Best. der Halogene in den Kohlenstoffverbindungen 197. — Einwirk. von Natriumäthylat auf das symmetrische Natriumdibromsuccinat 135.
- Mulder (E.) und van der Meulen (H. G. L.), Verh. des Ozons bei Gegenwart von Platinschwarz 113. — Ozon 115.
- Munier (J.), Butterprüfung 7.
- Munk (J.), Synthese von neutralem Fett aus Fettsäuren im Tierkörper 562.
- Mylius (F.), Organische Tierbasen 819.
- Naef (P.), Siehe: Lunge.
- Nägeli (C.), Gärung außerhalb der Hefezellen 616.
- Nagel (A.), Styroidisulfocyanid 532.
- Nasini (R.), Atomrefraktion des Schwefels 99.
- Natterer (K.),  $\alpha$ -Dichlorcrotonaldehyd 598.

- Naudin (L.), Angelikaöl 233. 437. — Römische Kamille 641. — Befreiung des Alkohols von üblem Geruch und Geschmack 658.
- Naudin (L.) und Bidet (A.), Elektrolyse des Natriumchlorids 635.
- Naudin (L.) und Schneider (J.), Befreiung des Alkohols von üblen Geschmack und Geruch 432.
- Nawratil (A.), Helenit 568.
- Neel, Siehe: Jannettaz.
- Nencki (M.) und Sieber (N.), Urorosein, ein neuer Harnfarbstoff 75.
- Nessler (J.), Obstweinbereitung 573. — Düngungsversuche zu Tabak 698.
- Nessler (J.) und Barth (M.), Untersuchung von Branntwein 199. — Weinanalyse 425.
- Neubert (O.), Siehe: Kühn.
- Neujean (A.) und Delaite (C.), Galvanischer Anstrich für Eisen und Guß 192.
- Nevile (R. H. C.) und Winther (A.), Orcin und andere Dioxytoluole 54. 178.
- Nicol (W. W. J.), Volumänderung beim Mischen von Salzlösungen 164. 376. — Molekularvolumen von Salzlösungen 786.
- Niederist (G.), Trimethylenglykol und Trimethylenbasen 133. — Reichenbach's Pikamar 615.
- Niemöller (Fr.), Elektromotorische Arbeitsfähigkeit chemischer Prozesse 218. 233.
- Nietzki (R.), Chinone und Hydrochinone 54.
- Nikolsky (W.) und Saytzeff (A.), Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{20}$  aus Allylmethylcarbinol 483.
- Nilson (L. F.), Thorium 171.
- Nithack, Methylsulfonsäure 486.
- Noack (E.), Phenylester der phosphorigen Säure 523.
- Nölting (E.) und von Salis-Mayenfeld (E.) Darst. verschiedener Farbstoffe 638.
- Norton (T. H.), Siehe: Tscherniack.
- O**bach (E.), Schwefelkohlenstoff 21.
- Obermayer (A. v.), Diffusion von Gasen 709.
- Oechsner (W.), Höhere Fraktionen des rohen Chinolins aus Brucin und Cinchonin 65.
- Oechsner (W.), Marcus und Pinet, Physiologische Wirkung des Picolins 77.
- Oehler (O.), Darst. von Fußbodenglanz-wachs 752.
- Ogier (J.), Pyrosulfurylchlorid 116. 289. — Chlorwasserstoffschwefelsäure 289. — Siehe: Berthelot.
- Ogloblin, Siehe: Markownikoff.
- Olivier (G.), Indigcarminprobe auf Zucker 822.
- Ollech (H. v.) und Tollens (B.), Verh. der Phosphate zu Zitronensäurelösungen 250.
- Olzewski (K.), Siehe: Wroblewsky.
- Opel (C.), Regeneration von Schwefel und Kalkstein aus Sodarückständen 9.
- Orlowski (A.), Anwendung von unterschwefligsaurem Ammon in der Analyse 625.
- Orth (A.), Bodenanalyse 196.
- O'Shea (L. T.), Konstitution des Chlor-kalks 753.
- Ost (H.), Mekonsäurederivate 265. — Stickstoffhaltige Derivate der Mekonsäure und ihre Umw. in Pyridin 349. — Pyridin im käuflichen Ammoniak 675.
- Osten (W.), Apparat zur Untersuchung der Butter 776.
- Ostwald (W.), Einw. von Säuren auf Amide 51. — Chemische Dynamik 161.
- v. Ott, Bildung von Serumalbumin im Magen 347.
- Otto (J.), Oxyhämoglobin des Schweines 552. — Siehe: Hüfner.
- Otto (R.), Einw. von Arsenwasserstoff auf Silbersalzlösungen 678.
- Otto (W. G.), Phosphorkupfer und Phosphorzinn 94.
- Oudemans (A. C. jun.), Spezifisches Rotationsvermögen des Apocinchonins und des Hydrochlorapocinchonins 184. — Rhizopogonsäure 793.
- P**alm (R.), Reagenzien auf Pflanzenalkaloide 425. — Nachw. und Bestimm. der Milchsäure 425. — Boraxlösung zum Ausziehen von Farbstoffen 615. — Violetter Farbstoff im Mutterkorn 632.
- Palmieri (P.), Reinigung von Schwefelkohlenstoff 677.
- Panebianco (R.), Siehe: Mauro (F.).
- Papasogli (G.), Siehe: Bartoli (A.).
- Parker (J. F.), Fabrikation von Leucht- und Heizgas 752.
- Pastrovich (P.), Reichenbach's Pikamar 299. — Cörolignol 299.
- Pavel (O.), Nitrosulfide und Nitrosocyanide 116.
- Pavesi, Vinoline 683.
- Pawlewski (Br.), Kritische Temperaturen der zusammengesetzten Ester 24. — Beständigkeit des Trimethylcarbinols 134.
- Pawlow (W.), Tetrinsäure 595.
- Pebal (L.), Mechanische Scheidungen von Mineralien 196.
- Pecirka (F.), Bestimm. des Jods im Harn 626.
- Pemberton (H.), Pottasche aus Feldspat 201.
- Pendleton (J. H.), Antimonpentajodid 676.
- Penfield (S. L.), Phenylhomoparakonsäure 403. — Siehe: Brush.
- Pentzoldt, Neue Harnprobe 428.
- Perkin (A. G.), Derivate von Diphenylketonoxyd 533.
- Perkin (W. H.), Kondensationsprod. des Önanthols 50. 127. 343. — des Isobutylaldehyds 348. — Diazoderivate des Nitrobenzylcyanids 181. 344. — Darst. von Diphenylketonäther 60. 389.



- Petermann (A.), Dialyse des Ackerbodens 620.
- Petracsek (J.), Aldoxime 188.
- Pettenkofer (M. v.), Vergiftung der Menschen durch Leuchtgas 716. — Einfluß der Beleuchtung auf die Luft in Theatern 813.
- Pfaff (F.), Kalksteine und Dolomite 25.
- Pfeiffer (E.), Analyse der Muttermilch 201. — Eiweißkörper in der Kuhmilch 425.
- Pfordten (O. Freih. v. d.), Reduktion der Wolframverbb. 188. — Maßanalytische Bestimm. der Wolframsäure 623.
- Piccini (A.), Neue Reihe von Titanverbb. 788.
- Pickering (S. U.), Konstitution der Molekularverbb. 180. 402. — Basische Sulfate des Kupfers 380. 588. — Basisches Ammoniumkupfersulfat 504.
- Piedboeuf (L.), Petroleumgebiete Mittel-europas, bes. Norddeutschlands 812.
- Pieper (R.), Vier metamere Benzoylanisyl-äthylhydroxylamine 421.
- Pierson (L. A.), Bildung von Schwefelsäureanhydrid bei der Verbrennung von Schwefel 261.
- Pillitz (W.), Silberoxydul 183.
- Pinet, Siehe: Koninck. — Siehe: Oech-sner (W.).
- Pitoff (M.), Zentrifugalluftpumpe 774.
- Planta, Unterscheidung des Bienenhonigs vom Kunsthonig 16.
- Plauchud, Reduktion der Sulfate {durch Algen 193.
- Plimpton (R. T.) und Graves (E. E.), Bestimm. der Halogene in flüchtigen organischen Verbb. 199. 332.
- Plugge (P. C.), Andromedotoxin 72. — Verh. des Strychnins im tierischen Organismus 713.
- Ponder (A. C.), Kondensationsprodd. von Ketonen und Aldehyden 818.
- Podryszky, Wirkames Prinzip des offiziellen Podophyllins 812.
- Podwissotzky (V.), Darst. der Sclerotinsäure 644.
- Poetsch (W.), Einw. von Kohlenoxydgas auf ein Gemisch von Natriumacetat und Natriumisoamylat 483.
- Poincaré, Wirkung petroleumhaltiger Luft 716.
- Pojatzki, Siehe: Schwarz (H.).
- Poleck, Kronenquelle zu Salzbrunn 194. — Grubengase 731.
- Poleck (Th.), Ferrum reductum 190. — Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas 423.
- Pomeroy (Ch. T.), Bestimm. von Chlor, Salzsäure und Chrom 629.
- Pott (R.) und Preyer (W.), Chemische Veränderungen des Hühnereies bei der Befruchtung 189.
- Prat (J. S.) und Laroche (J. P.), Neues Nickelextraktionsverfahren 670.
- Precht (H.), Staßfurter Kalisalze 750. — Trennung des Chlornatriums und Chlor-magnesiums von Kaliummagnesiumsulfat im Kainit 752.
- Pressler (H.), Siehe: Schmidt (E.).
- Preyer (W.), Siehe: Pott.
- Prior (E.), Hopfen 734.
- Proudhomme (H.), Sprengstoffe 752.
- Proudhomme (M.), Farbstoffe für Baumwolle, Wolle, Seide 752.
- Pszecholka (L.), Apparat für technische Gasanalyse 775.
- Puchot (E.), Butylen und Derivate 482.
- Puscher (C.), Abwaschbarer Überzug für Gipsabgüsse 303. — Grüner Überzug auf Zinkgegenständen 574. — Knochen und Elfenbein dauernd weiß zu machen 624. — Goldfarbener und grüner Lüstreüberzug auf Messing 637.
- Pustet (O.), Siehe: Siepmann.
- Quillart, Aluminiumbenzoate 183. — Bestimm. von schwefliger Säure und Untersalpetersäure in einem Gasgemenge 639.
- Quin (J. J.), Japanische Lackindustrie 254. 270.
- Raabe (F. W.), Bestimm. der Verbindungswärme von Gasen 110.
- Radziszewski (Br.), Glyoxalin 185.
- Ramsay, Neuer Gasbrenner für Verbrennungsröhren 545.
- Ramsay (W.), Kritischer Punkt der kondensierbaren Gase 577. — Langflammiger Bunsen'scher Brenner 770.
- Ramsay (W.) und Young (S.), Einfluß des Druckes und der Temperatur auf die Verflüchtigung fester Körper 737.
- Randoll, Analyse eines Erzes auf Gold, Silber, etc. 93.
- Raoult (F. M.), Gesetz über das Erstarren der Lösungsmittel 33. — Teilung der Säuren und Basen innerhalb einer Lösung 244. — Erstarrungspunkt alkalischer Lösungen 785.
- Rasinski (F.), Biuretdicyanamid 343.
- Rattinger, Arsensäure in Bittersalz 784.
- Reboul (E.), Einw. von Triäthylamin auf das symmetrische Trichlorhydrin und die dichlorwasserstoffsäuren Glycide 135.
- Recknagel (G.), Physikalische Eigenschaft der Milch 716.
- Reed (L.), Bestimm. des Klebers im Mehl 632.
- Reese (A.), Siehe: Michaelis.
- Reformatzky (S.), Kohlenwasserstoff aus Allyldiisopropylcarbinol 483.
- Regnaud (J.) und Villejean (E.) Methylenchlorid 567.
- Reibenschuh (A. F.), Methylbiguanid 598.
- Reichardt (E.), Die Maßanalyse in der Pharmakopöe 196. — Bismuthum subnitricum 646.
- Reinitzer (F.), Siehe: Gintl.
- Rémont (A.), Bestimm. der Salicylsäure in Milch und Butter 200.

- Remsen (J.) und Keiser (E. H.), Einw. von Luft und feuchtem Phosphor auf Kohlenoxyd 465. — Weißer Phosphor 546.
- Renard (A.), Destillationsprod. des Kolophoniums 72. — Isomeres des Laurois 599. — Pyrogene Zersetzung des Colophoniums 615. — Siehe: Ludwig.
- Rennie (E. H.), Siehe: Armstrong.
- Repond, Antiseptische Wirkung des Salicylresorcinolons 643.
- Reverdin (F.), Resorcin und Phenoresorcin 312.
- Reyer (E.), Kupferlegierungen 504.
- Reynolds (J. E.), Wachstum von *Nicotiana grandiflora* 74. — Atomgewicht des Berylliums 471.
- Riban (J.), Bildung von Phosphoroxychlorid aus Tricalciumphosphat 35.
- Ricciardi (L.), Banane 685.
- Richard, Siehe: Carnot (A.).
- Richard (C.), Phonolithlack 768.
- Richter (A. K.), Thymolderivate 600.
- Richters (Th.), Gewinn. von Ammoniak 768.
- Ritthausen (H.), Verh. des Conglutins aus Lupinensamen zu Salzlösungen 71. — Eiweißkörper der Pflanzkerne und der Preßrückstände aus Sesamsamen 71. — Verh. des Legumins zu Salzlösungen 184.
- Roberts (Wm.), Angesäuerte Kochsalzlösung als Reagens auf Eiweiß und Pepsin im Harn 424.
- Robinet und Colson, Mesitylen 519.
- Robinet (G.), Mesitylen 215.
- Rocholl (H.), Bestimm. des Schwefels in Eisen und Stahl 356.
- Rodatz (P.), Struktur von Azobenzoldisulfosäuren 52. — Gebromte Azobenzoldisulfosäuren 53.
- Roemer (H.), Siehe: Schmidt.
- Rönneberg, Nährwert des *Carne pura* 792.
- Rösing (B.), Kupfer- und Silbergewinnung aus Erzen auf galvanischem Wege 807.
- Rohrbach (C.), Neue, spezifisch schwere Flüssigkeit 580.
- Romburgh (P. van), Einw. von Benzoesäureanhydrid auf Epichlorhydrin 84. — Einw. von Kaliumbenzoat auf Tribromhydrin 86. — Einw. von Benzoesäureanhydrid auf Monochloraceton und Pyruvylbenzoat 86. — Umw. der organischen Chloride in Jodide 87. — Die Isomeren des Monochlorallyljodids 87. — Formine des Glycerins 137. — Dinitrodiäthylanilin und Darst. des Diäthylamins 409. — Nitroderivate der Mono- und Diallylaniline 689.
- Rooseboom (H. B.), Dissoziationsspannung des festen Schwefligsäurehydrates 546.
- Roser (W.), Isopropylbernsteinsäure 743. — Terebinsäure 743.
- Roux (L.), Siehe: Vincent.
- Rubner (M.), Wert der Weizenkleie für die Ernährung der Menschen 528. 543.
- Ruffle (J.), Bestimm. von Stickstoff 627.
- Russo (M.), Siehe: Weidel.
- Sabanejeff (A.), Siedepunkte der Äthan- und Äthylenhaloidverb. 482. — Acetylen-derivate 82.
- Sabanejeff (A.) und Dworkowitsch (P.), Tribromäthylen 482.
- Sachsse (R.), Chlorophyllfunktion, Assimilation und Atmung der Pflanzen 121. 133. 151.
- Saint (W. J.), Siehe: Morley.
- Salfeld (F.), Dauer der spektralanalytischen Reaktion von Kohlenoxyd 250.
- Salis-Mayenfeld (E. v.), Siehe: Nölting.
- Salkowski (E.), Nachw. des Paralbumins 461. — Verh. des Kohlenoxydblutes zu Schwefelwasserstoff 552. — Oxydation im Blute 552. — Löslichkeitsverhältnisse des phosphorsauren Kalkes im Harn 554. — Harnstoffbildung 561. — Nachw. der Arsenensäure 628.
- Salkowski (E.) und Salkowski (H.), Entstehung der Homologen der Benzoesäure bei der Fäulnis 505. — Aromatische Säuren aus Eiweiß im Tierkörper 561.
- Salkowski (H.), Siehe: Salkowski (E.).
- Salomon (F.), Elementarzusammensetzung der Reisstärke 52. — Die Stärke und ihre Verwandlungen 662.
- Salomon (G.), Chemie des Harnes 189.
- Samonow (N.), Azoxylol 24.
- Sarasin (Ed.), Siehe: Friedel.
- Sarrau (E.), Kritischer Punkt des Sauerstoffes 673.
- Saytzeff (A.), Siehe: Nikolsky.
- Schaaf (W.), Krystallisationsverhältnisse des Melassezuckers 662.
- Schaal (E.), Retortenbeschlag 349.
- Scheibe (E.), Reingewinnung des Morphiums 332.
- Scheibler (C.), Bildung des Saccharins aus den Glykosen 712.
- Scheid (B.), Benzochinon (Chinon) 520.
- Schertel (A.), Spezifisches Gewicht des Schwefelsäuremonohydrates 35.
- Scheube (B.), Nahrung der Japaner 564.
- Scheurer (A.), Bleichen von Jute 15.
- Scheurer-Kestner (A.), Auftreten von salpetriger Säure beim Verdampfen von Wasser 261. — Sodaindustrie 392. — Vergasung der Steinkohle 638. — Verbrennungswärme der Steinkohle 638.
- Schiff (H.), Protocatechugersäure und Anhydride aromatischer Oxy-carbonsäuren 58. m-Amidobenzamid 491.
- Schiff (R.), Kapillaritätskonstanten der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte 99. — Molekularvolumen flüssiger Substanzen 738.
- Schiffer (J.), Verh. des Sarkosins im tierischen Organismus 566.
- Schirmer, Siehe: Arnold.
- Schlagdenhauffen (F. R.), Ursprung von Arsen und Lithium in den schwefelhaltigen Mineralwässern 77. — Arsen in den Mineralwässern von Barèges 194.
- Schleicher, Siehe: Lembach.

- Schleicher (C.) und Schüll, Chemisch reine, mit Salz- und Flußsäure ausgewaschene Filter 251.
- Schlösing (Th.), Fabrikation von Amoniak-soda 668.
- Schmid (H.), Oxydation der Cellulose 819.
- Schmidt (E.), Einw. von Salzsäure auf Caffein 538. — Caffein im Kakao 539. — Einw. von Salzsäure auf Xanthin 539.
- Schmidt (E.) und Pressler (H.), Theobromin 539.
- Schmidt (E.) und Roemer (H.), Freie Fettsäuren in Pflanzenfetten 202.
- Schmidt (F.), Darst. von Tinten 237.
- Schmidt (H.), Darst. von Benzaldehyd 264.
- Schmidt (M. v.), Siehe: Benedikt.
- Schmidt-Mühlheim, Caseinbildung in der Milch 245. — Eiweißkörper der Kuhmilch 246. — Stickstoffhaltige Körper und Cholesterin in der Kuhmilch 558. — Bestimmung der Trockensubstanz in der Milch 632.
- Schmidtman (H.), Darst. von Zinkoxyd 784.
- Schmitt (C.) und Hiepe (O.), Bestimmung der Säuren im Weine 7.
- Schmöger (M.), Siehe: Kühn.
- Schneider (C.), Acidum benzoicum 190.
- Schneider (J.), Siehe: Naudin.
- Schöffel (R.) und Donath (E.), Bestimmung des Mangans 332.
- Schönfeldt (P.), Siehe: Beckurts.
- Schoor (W. K.), Bildung von Cyanwasserstoff 683.
- Schorlemmer (C.), Siehe: Dahle.
- Schorlemmer (C.) und Thorpe (T. E.), Normale Paraffine 133.
- Schotten (C.), Flüchtige Säuren des Pferdarnes 504. — Verh. des Tyrosins und der aromatischen Oxyssäuren im Organismus 561.
- Schottländer (P.), Goldverbb. 502.
- Schramm (J.), Einw. von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe 519. — Thallium 753.
- Schreder (J.), Siehe: Barth.
- Schreier (J.), Siehe: Haecht.
- Schröder (M.), Einw. von Kohlenoxyd auf Alkoholate 740.
- Schüll, Siehe: Schleicher.
- Schützenberger, Veränderlichkeit der Atomgewichte 259.
- Schulten (A. de), Bariumkalium- und Bariumnatrium-Orthophosphat 290.
- Schultz (G.), Siehe: Erdmann.
- Schulz (H.), Antiseptische Wirkung des Nickelchlorürs 566. — Antiseptische Eigenschaften der Citronensäure 746.
- Schulze (B.), Chemie des Asparagins 440.
- Schulze (E.), Abscheidung des Asparagins aus Flüssigkeiten 138. — Zersetzungsprodd. der Eiweißstoffe durch Säuren und Alkalien 230. — Nachw. von Asparagin und Glutamin in Pflanzensäften 632. — Siehe: Wallach.
- Schulze (E.) und Barbieri (J.), Stickstoffhaltige Bestandteile der Keimlinge von *Lupinus luteus* 552.
- Schulze (E.) und Boßhard (E.), Glutamin 661.
- Schulze (H.), Antimontrisulfid in wässriger Lösung 379.
- Schulze (J.), Darst. von Acetamid und anderen Amiden der Fettsäurereihe 513. — Darst. von Rhodanammionium 514.
- Schwab (L. C.), Bildung der zusammengesetzten Äther 408. 417.
- Schwarz, Neue Körper aus dem Steinkohlenteer 178.
- Schwarz (E.), Nachw. des Gelsemins in tierischen Flüssigkeiten 43.
- Schwarz (H.), Vorlesungsversuche über Schwefel und Zinkstaub 20. — Vereinfachung der V. Meyer'schen Dampfdichtebestimmung 776.
- Schwarz (H.) und Pojatzki, Rhodanzündhölzer 94.
- Schwarz (Th.), Vernag Altbier Messing aufzulösen? 717.
- Schwebel (P.), Optisches Drehungsvermögen einiger Salze des Nikotins 184.
- Scolik, Bereitung von Bromjodsilbergelatine 556.
- Scott (A.), Siehe: Dewar.
- Scrivanow (G.), Trockenes galvanisches Element 209. — Chlorsilberelement 326.
- Seemann (H.), Salzsäure im Magen 441.
- Sell, Nahrungsmittelchemiker und Nahrungsmittelchemie 731.
- Senderens, Siehe: Filhol.
- Sendtner (R.), Gehalt von Butter an Fettsäuren 726. 734.
- Senff (P.), m-Benzyltoluol, m-Tolylphenylketon, m-Benzoylbenzoesäure 756.
- Shaw (S.), Darst. der Pentathionate und Existenz der Pentathionsäure 546. 673.
- Shea, Siehe: O'Shea.
- Shenstone (W. A.), Modifikation des Liebig'schen Kühlapparates 161. 327. — Alkaloide der Brechnuß 184. 390.
- Shimosé (M.), Siehe: Divers.
- Sidersky (D.), Trennung von Strontian und Kalk 280.
- Sidot, Kalkphosphat, das der Flußsäure widersteht 826.
- Sieber (N.), Siehe: Nencki (M.).
- Siemens (Fr.), Gaserzeugung 353.
- Siemens (W.), Leuchten der Flamme 321. — Elektrischer Schmelzofen 766.
- Siepmann (O.) und Pustet (O.), Lichtdruckverfahren 46.
- Siewert (M.), Oxalsäuregehalt der Karstoffeln 395.
- Silberstein (H.), Diazoderivate des symmetrischen Tribromanilins 387.
- Simand (F.), Gerbstoffgehalt von Extrakten 638. — Schwarze Flaschen für Chamäleonlösung 736. — Neuerungen an Kühlapparaten 778.
- Skalweit (J.), Milchanalyse 634.
- Skraup (H.), Konstitution des Chinins und Chinidins 693.
- Skraup (Zd. H.) und Cobenzl (A.),  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthochinolin 609.

- Sladeck (B.), Darst. von Zuckerkalk 784.  
 Skraup (Zd. H.) und Vortmann (G.), Derivate des Dipyridyls 610.  
 Sloane (P. C.), Apparat zur kontinuierlichen Extraktion mittels Alkohol und Äther etc. 771.  
 Smith (A.), Luft als sanitäres Agens 811.  
 Smith (E. F.), Bestimm. der Borsäure 198.  
 Smith (G. W.) und Davis (G. W.), Krystallisierte Molekularverbb. von Naphthalin und Benzol mit Antimontrichlorid 61.  
 Smith (J. L.), Analyse des Samarskits 629.  
 Smith (W.), Existenz der Pentathionsäure 546. 673. — Siehe: Claparede.  
 Smith (W.) und Davis (G. W.), Vollständige Chlorierung des Chinolins 66.  
 Smithells (A.), Fluorverbb. des Urans 171. 331.  
 Sobieczky (J.), Hahn für Standflaschen mit destilliertem Wasser, Aspiratoren etc. 777.  
 Sohnke (J.), Apparat zur volumetrischen Bestimm. von Luft in Kohlensäure 354.  
 Sonden (K.), Bestimm. von Kohlensäure und Stickstoff in gewissen Verbb. 773.  
 Sonnerat, Gehaltsbestimm. des Wasserstoffsperoxydes 731.  
 Spiegel (A.), Vulpinsäure 537.  
 Spitzer (F. V.), Siehe: Kachler.  
 Spring (W.), Allotropische Zustände des Phosphors und Kohlenstoffes 497. — Bildung einiger Sulfide durch Druck 497. — Duplothiaceton 603.  
 Springer (A.), Reduktion von Nitraten durch Fermente 548.  
 Squibb, Prüfung der Chinarinden 443.  
 Srezniewsky (B.), Verdampfen von Flüssigkeiten 34. 257.  
 Staedel (W.), Beziehungen zwischen Siedepunkten und spezifischen Volumen 19. — Geschichte der Metanitrile 184. — Substitutionsprod. der Phenoläther 520. — Ketone der aromatischen Reihe 533.  
 Stamm, Hygienische Wichtigkeit des kalkfreien Wassers 809.  
 Starr (H. F.), Bestimm. des Kohlenstoffes in Eisen und Stahl 28.  
 Stead (J. E.), Nachw. kleiner Mengen Kohlenstoff in Eisen und Stahl 629. — Chromometer zur Kohlenstoffbestimm. in Eisen und Stahl 771.  
 Stearn (Ch. H.), Quecksilberluftpumpe 805.  
 Stelling (M.), Phosphorsäurebestimm. in Knochenkohle 250.  
 Stengel (Fr.), Salze der Dialkylbenzodischwefelsäuren 522.  
 Stolba (Fr.), Acidimetrische Bestimm. des Kalliumtitanofluorids 199. — Krystallisiertes Kieselfluormangan 292. — Bestimm. der Oxalate der Ceritmetalle 312.  
 Stoltzer (L.), Krystalle im Cementstahl 281.  
 Stone (P. C.), Manganbestimm. im Spiegeleisen 761.  
 Storer (F. H.) und Lewis (D. S.), Die im Koks eingeschlossenen Gase 638.  
 Streatfield (F. W.), Siehe: Japp (F. R.).  
 Struwe (R.), Siehe: Kühn.  
 Stuart (Ch. M.), Kondensationsprod. von Benzaldehyd mit Malon- und Isobernsteinsäure 758.  
 Stütz (E.), Saponin 547.  
 Stutzer (A.), Analyse von Weinen 30.  
 Süßenguth (H.), Monobrompseudocumolensäure und Dibrommesitylensäure 58.  
 Symons (W. H.), Unterscheidung der verschiedenen Stärkesorten mittels des Quellungsverfahrens 175.  
 Sztankovanszky, Siehe: Kratschmer.  
 Tacchini, Meteorstaub und Saharassand 390.  
 Takamine (J.), Siehe: Mills (E. J.).  
 Tamm (A.), Phosphorbestimm. 628.  
 Taquet (Ch.), Chromselenit 291.  
 Tatarinoff (P.), Pepton des Gelatins 697.  
 Tatlock (R.), Gewinn. von Ammoniak aus Hofengasen 782.  
 Taylor (J.), Darst. von Schwefelwasserstoff aus Leuchtgas 261.  
 Teuthorn (G.), Siehe: Kunde.  
 Thalen (Th.), Spektren des Skandiums, Ytterbiums, Erbiums und Thuliums 402.  
 Thidlier, Reinigung von Stahl etc. durch feuchtes Wasserstoffgas 206.  
 Thörner (W.), Solbad zu Melle 217.  
 Thomas und Guignard, Färbung von Chinarinde mit Ammoniak 247.  
 Thomas (A.), Siehe: Kühn.  
 Thomas (E. G. F.), Siehe: Witt.  
 Thomas (N. V.), Manganborat 471.  
 Thomas (N. W.), Bestimm. von Eisen 424.  
 Thomas (P.), Bleichen von Geweben und Garnen 95.  
 Thompson (C. M.), Verh. der Malonsäure gegen Methylal, Chloral und Dichloressigsäure 491.  
 Thomsen (J.), Chlorverbb. des Jods 110. — Chlorverbb. des Schwefels, Selens und Tellurs 110. — Bildungswärme des Kohlenstofftetrachlorids und des Perchloräthylens 110. — Bestimm. der Bildungswärme von schwer verbrennbaren flüchtigen organischen Körpern 801.  
 Thorne (L. T.), Apparat zur fraktionierten Destillation 327. 578. 803.  
 Thorpe (T. E.), Siehe: Schorlemmer.  
 Ticheborn, Darst. einer Seifenlösung zur Härtebestimm. des Wassers 196.  
 Ticheborn (C. R.), Apparat zur Bestimm. von Ammoniak im Trinkwasser 366.  
 Tichomiroff (V.), s. Lidoff.  
 Tiemann (F.), Dreibasische Phenylameisensäureäther 181. — Unters. des Wassers auf entwicklungsfähige Organismen 815.  
 Tiemann (F.) und Ludwig (R.), Isomere Nitrometoxylbenzaldehyde 181.  
 Timirjaseff (K.), Verteilung der Energie im Sonnenspektrum und das Chlorophyll 186.  
 Tobias (G.), Verh. der Alkaliphosphate zu Indikatoren 22. — Formanilid 25. — Anilidbildung 184.

- Tollens (B.), Verh. der Dextrose zu amon-alkalischer Silberlösung 681. — Siehe: Ollech (H. v.).
- Toms, Über das Heu und das Aufbewahren desselben im Silo 75.
- Topsoß (H.), Bestimm. des Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffs in Lösungen 197.
- Traub (M. C.), Kakaobutter 282.
- Traube (M.), Aktivierung des Sauerstoffs 20. — Verh. von Pt und Pd gegen Kohlenoxyd und H bei Gegenwart von O und Wasser 133.
- Traulz, Neue Sprengstoffe 394.
- Treadwell (F. P.) und Westenberger Nitrosoketone 137.
- Tresidder (R. C.), Darst. von Dichinolin 613.
- Tribe (A.), Siehe: Gladstone.
- Trouvé (G.), Chromsäureelement 451.
- Truchot (Ch.), Bestimm. der Grenze der Elektrolyse 578.
- Tscherniac (J.) und Hellon (R.), Sulfo-cyanaceton 295.
- Tscherniac (J.) und Norton (T. H.), Sulfocyanpropimin 214.
- Tscheuschner (E.), Darst. eines Sikkativs für Lacke 639.
- Tschirsch (A.), Mikrochemische Reaktionsmethoden 196.
- Tschirwinsky (N.), Fettbildung im tierischen Organismus 746.
- Turner (T.), Siehe: Frankland.
- Turpin (E.), Panklastit, ein neues Sprengmittel 558.
- Tychsen, Nachw. des Phosphors 661.
- Tykociner (H.), Spezifisches Drehungsvermögen von Alkaloiden 71.
- Tyndall (J.), Neue Ähnlichkeit zwischen Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff 677.
- Uffelmann (J.), Nachw. von Wasser in Milch 726.
- Ulbricht (R.), Bestimm. der Phosphorsäure und der Magnesia 424.
- Underwood, Siehe: Allen.
- Ungar (E.) und Bodländer (G.), Zinngehalt der in verzinnnten Conserveb  chsen aufbewahrten Nahrungsmittel 810.
- Urech (F.), Massenwirkung und Zeitverbrauch bei der Inversion von Saccharose 24. — Messung der Ausscheidungsgeschwindigkeit von Kupferoxydul durch Invertzucker aus Kupferlösung 196.
- Valenta (E.), Hederichöl 184. — Untersuchung der Fette 828.
- Van Bemmelen, Siehe: Bemmelen.
- Vyvere, van de, Reinigung von Zinksulfat 3. — Vyvere, Siehe: Van de.
- Van der Meulen (H. G. L.), Bestimm. der Zersetzungswärme des Ozons 530. — Siehe: Mulder.
- Van Dorp, Siehe: Hoogewerff.
- Van Romburgh, Siehe: Romburgh.
- Varenne (E.), Bildung des Mesitylens 755.
- Veley (V. H.), Bromhydrin aus Glycerin 177. — Zersetzung des Ammoniumnitrates durch Hitze 498. 678.
- Verneuil Seelenstickstoff 117.
- Vieille, Spezifische Wärme einiger Gase bei hohen Temperaturen 374. — Siehe: Berthelot.
- Vieth (P.), Beziehungen zwischen dem spezifischen Gewicht und dem Trockensubstanz- und Fettgehalt der Milch 716.
- Villejean (E.), Siehe: Regnaud, (J.).
- Villiers (A.), Nitroderivate des   thylenwasserstoffs 593.
- Vincent (C.), Methylation der Phenole 600.
- Vincent (C.) und Roux (L.), Zwei isomere Benzylnaphtaline 666.
- Vogel (H.), Beschleunigung des Abdampfens von Flüssigkeiten 357. — Milchuntersuch. und Milchkontrolle 734.
- Vogel (H. W.), Dissociationstheorie 34.
- Vorster (J.), Siehe: Grüneberg.
- Vortmann (G.), Trennung des Nickels und Kobalts 391. — Siehe: Skraup.
- Vulpus,   tzstifte von Zinksulfat 304.
- Vulpus (G.), Prüfung des bromsauren Kaliums 276.
- Waage (A.), Einwirk. von Ammoniak auf Propionaldehyd 679. — Stickstoffbestimm. nach Dumas 700.
- Wagner (G.), Glas, Glasuren, Porzellan, Steingut und feuerfeste Thone 8.
- Wagner (A.), Ursache des Chlorgehaltes des aus chloresauren Kali bereiteten Sauerstoffgases 113. — Wirkungen des Ozons 585. — Oxydieren von Silbergegenständen 671. — Chem. Veränderungen des Holzes infolge des sogenannten Hauschwammes 714.
- Wagner (E.),   thylen  ther der Nitrophenole und der Oxybenzoesäuren 264.
- Wagner (L. v.), Maisstärkefabrikation 823.
- Wagner (O.), Siehe: Mayer (Leop.).
- Wagner (P.), Afrikanischer Guano 111.
- Wallach (O.), Einwirk. von Phosphorpentachlorid auf Säureamide 39. — Nomenklatur komplizierter Azoverbb. 107. — Überführung von Toluylendiamin in ein neues Amidokresol und in  $\gamma$ -Orcin 184. — Gewinn. von Azo- und Diazoverbb. 184.
- Wallach (O.) und Fischer (B.), Geschichte der Azofarbstoffe 183.
- Wallach (O.) und Schulze (E.), Azo- und Diazoverbb. vom Phenylendiamin 183.
- Wallroth (K. A.), Einwirk. von Phosphorsalz auf verschiedene Oxyde 290.
- Wanklyn (J. A.) und Fox (W.), Konstitution der natürlichen Fette 594.
- Warrington (R.), Siehe: Lawes.
- Warth (C.), Siehe: Kelbe.
- Watson (D.), Spezifisches Gewicht von käuflichem Kupfer 588.
- Webster (C.), Vegetabilische Fasern 43. 177.
- Webster (J.), Aluminiumfabrikation 392.
- Weddige (A.), Nitrophenyläther der drei-

- basischen Ameisensäure 54. — Polymeres Trichloracetonitril 759.
- Wedel (W.), Abkömmlinge des Acetessigesters 596.
- Wegelin und Hübner, Laboratoriums-Extraktionsapparat 779.
- Weger (F.), Gesättigte und ungesättigte Ester 740.
- Wegscheider (R.), Isovanillin 181. — Abkömmlinge der Opiansäure 389. — Siehe: Goldschmidt.
- Weidel (H.), Siehe: Barth (L.).
- Weidel (H.) und Hazura (R.), Cinchonin 70.
- Weidel (H.) und Russo (M.), Pyridin 138.
- Weidenbusch, Bestimm. der Klebkraft des Leimes 578.
- Weinberg (A.), Siehe: Friedländer.
- Weith (W.), Siehe: Merz.
- Weiske (H.), Chemie des Glutins 541. — Zusammensetzung der Fischschuppen und Fischknochen 553. — Knochenanalyse 554.
- Weldon (W.), Fabrikation von Natriumsulfid 201.
- Welischkowsky (D.), Verbreitung von Leuchtgas und Kohlenoxyd im Boden 811.
- Weller (A.), Höhere Oxydationsstufe des Titans 37. — Erkennung und Bestimm. des Titans 199.
- Welsbach (C. A. v.), Erden des Gadolinit von Ytterby 586.
- Werner (H.), Rhodanisenreaktion 196.
- Wernich (A.), Desinfektion durch Bromdampf 765.
- Wesely (P.) und Benedikt (R.), Dreißig Übungsaufgaben 734.
- Westenberger (B.), Siehe: Treadwell.
- Weyl (Th.), Torpedo 642.
- Wheeler (C. G.), Durchgang von Gasen durch Flüssigkeiten 657.
- Widemann (C.), Isolierungsmittel für Metalldrähte 738.
- Widman (O.), Synthese von Indol aus Cuminol 25.
- Wiedemann (E.), Volumänderungen und Umlagerungen wasserhaltiger Salze beim Erwärmen 107. — Pyknometer 358. — Molekularwärme von Lösungen 376.
- Wiegand (E.), Bestimm. der Titansäure neben Eisen 199. — Siehe: Beilstein.
- Wiesner (J.), Wirkung des Regens, des Thaues, des Besprengens auf die Pflanzen 316.
- Wilber (F. A.), Siehe: Austen.
- Wild (A. J. T.), Herstellung von Kopien von Zeichnungen 238.
- Wilde (P. de.), Einwirk. von Phosphor-trichlorid und Phosphortribromid auf Phosphorwasserstoffgas 133.
- Wilfarth (H.), Salpetersäurebestimmung 700.
- Wills (E. J.) und Takamine (J.), Absorption verdünnter Reagenzien durch Baumwolle 331.
- Wilsing (H.), Sulfosäuren des Oxyazobenzols 54.
- Winkler (C.), Absorptionsapparat für die Elementaranalyse 366.
- Winther (A.), Darst. von Orcin 397. — Siehe: Neville.
- Wislicenus (J.), Methyl- $\beta$ -Butylketon 753.
- Wispek (P.) und Zuber (R.), Einwirk. von Allylchlorid auf Benzol 518.
- Witt (O. N.) und Thomas (E. P. G.), Indulingruppe 183, 389.
- Wolf (G.), Pyroxylin 203.
- Wolfbauer (J. F.), Wasser der Donau vor Wien 569.
- Wolff (C. H.), Dauerderspektalanalytischen Reaktion von Kohlenoxyd 279. — Nachw. des Quecksilbers auf elektrolytischem Wege 630.
- Wolff (L.), Deltalacton der normalen Capronsäure 403.
- Wolfhügel (G.), Die hygienische Beurteilung der Beschaffenheit von Nutz- und Trinkwasser 446, 461, 524.
- Wollheim, Siehe: Cohn.
- Wolpert, Taschenapparat für Kohlensäurebestimmung 831.
- Wood (C. H.) und Barret (E. L.), Chinaalkaloide 538.
- Wrampelmeyer (Th. J.), Verdünnung und Mischung von Säuren, Alkohol und Salzlösungen 223.
- Wright (L. T.), Eisenoxyd 213, 331.
- Wroblewski (S.), Dichte des flüssigen Sauerstoffs 584. — Kritische Temperatur und kritischer Druck des Sauerstoffs 584.
- Wroblewski (S.) und Olszewski (K.), Flüssiger Sauerstoff und Stickstoff und fester Schwefelkohlenstoff und Alkohol 305, 303.
- Wurtz (A.), Farbstoffe des Kraps 300. — Quaternäre vom Oxychinolin abstammende Base 438. —  $\beta$ -Butylglykol 660.
- Wustenhagen (L.), Kalifabrikation 512.
- Young (S.), Neues Hepto- und Oktolacton 402. — Eigentümliche Zersetzung der substituierten Acetessigäther 402. — Nachw. von Gallussäure 682. — Verdampfung des Eises ohne Schmelzung 780. — Siehe: Ramsay.
- Zatzek (A.), Siehe: Hönig (M.).
- Zeisel (S.), Colchicin und Colchicin 308. — Siehe: Lieben (A.).
- Ziegel (C.), Gerben der Häute 512.
- Zinke (Th.), Konstitution der Zuckerarten 515. — Styrol-derivate 532.
- Zuber (R.), Siehe: Wispek.
- Zulkowsky (K.), Blutlaugensalzmehle 636. — Optische Prüfung eines Gemisches von Rohr- und Invertzucker 728. — Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker 731.
- Zuntz (N.) und Bahlmann, Bedeutung der Amideinstoffen für die tierische Ernährung 190.

## II. Sach-Register.

- Abdampfen, Beschleunigung (Vogel, H.) 357.  
 Abfußwasser, fauliges, Reinigung (König, J.) 174.  
 Abraumsalze, Gewinnung und Verarbeitung (Precht, H.) 750.  
 Acetamid, Darst. (Schulze, J.) 513. — Einw. von Säuren (Ostwald, W.) 161. — Einw. von Zinkäthyl (Gal, H.) 421.  
 Acetanilid, Bildung und Zersetzung (Menschutkin, N.) 59.  
 Acetbenzylidenessigäther, Kondensation mit Benzoylaldehyd (Matthews, T.) 263.  
 Acetdiäthyllessigäther, Kondensation mit Benzoylaldehyd (Matthews, T.) 263.  
 Acetdichloressigäther, Kondensation mit Benzoylaldehyd (Matthews, T.) 263.  
 Acetessigäther, Abkömmlinge (Wedel, W.) 596. — Darst. (Matthews und Hodgkinson) 135. — Einw. von Aldehyden (Claisen, L.), 488. — Kondensationen mit Aldehyden (Claisen und Matthews) 263. 491. — Konstitution (Geuther) 597. — Pyridinartige Verb. mit Aldehydanmoniak (Hantzsch, A.) 42.  
 Acetessigsäure im Harn (Jaksch, R. v.) 622.  
 Acetmethylanilid, Einw. von Salpetersäureanhydrid (Franchimont, A. P. N.) 680.  
 Acetmonöthyllessigäther, Kondensation mit Benzoylaldehyd (Matthews, T.) 263.  
 Acetoz, Einw. von Aldehyden (Franchimont, A. P. N.) 90. — Neue Reaktion und Verwendbarkeit derselben zur Harnuntersuchung (Legel, E.) 652. — Zersetzung durch das elektrische Effluvium (Maquenne) 593.  
 Acetophenonanilid, Überführung in Diphenyldiisindol (Möhlau, R.) 25.  
 Acetoxime (Janny, A.) 137.  
 Acetylakrylsäure, identisch mit Tetrinsäure (Pawlow, W.) 596.  
 Acetyldichloracetylanhydrid (Anthoine, H.) 792.  
 Acetylen, Derivate (Sabanejeff, A.) 482.  
 Acetylendicarbonsäure, zur Kenntnis (Baudrowski, E.) 135.  
 Acetyllessigäther, substituierte, Zersetzung (Young, S.) 402.  
 Acetylasiatin, chemische Konstitution (Kolbe, H.) 665.  
 Acetylasiatinsäure, chemische, Konstitution (Kolbe, H.) 665.  
 Acetylmonochloracetylanhydrid (Anthoine, H.) 792.  
 Acetyltrichloracetylanhydrid (Anthoine, H.) 792.  
 Acidum benzoicum (Schneider, C.) 190.  
 Ackerboden, Dialyse desselben (Petermann, A.) 620.  
 Ackererde, Bestimm. der Phosphorsäure (Gasparin, P. de) 198. — Bittersäureferment derselben (Déhérain, P., und Maquenne, L.) 184.  
 Aconitin, Nachw. (Mangini) 723.  
 Adonidin 559.  
 Äthan, Bromsubstitutionsprod. (Anschütz, R.) 790.  
 Äthane, vom aktiven Amylalkohol derivierende (Just, F.) 741.  
 Äthanhaloidverb., Siedepunkte (Sabanejeff, A.) 482.  
 Äthenylbutenylphenyllessigsäure (Schröder, M.) 740.  
 Äthenylnitroamidophenylmerkaptan (Mylius, Fr.) 820.  
 Äther der Fettreihe, spezifische Volume und Siedepunkte (Elsässer, E.) 486. — Verdampfung (Srezniewsky, B.) 257. — Zusammengesetzte, Bildung derselben (Schwab, L. C.) 403.  
 Ätherdämpfe, konservierende, Wirkung (Dubois, R.) 566.  
 Ätherifikation, Gang (Schwab, L. C.) 417. — Grenze (Schwab, L. C.) 405.  
 Ätherisches Öl der Römischen Kamille (Naudin, L.) 641.  
 Äthoxybenzylmalonsäure (Claisen und Crismer) 490.  
 Äthylacetessigäther, Einw. von Salpetersäure (Chancel, G.) 485.  
 Äthyläther, langsame Verbrennung (Legler, L.) 420.  
 Äthylaldoxime (Petracek, J.) 138.  
 Äthylalkohol, Einw. von Kaliumdichromat und Halogenen (Godefroy) 658. — Verdampfung (Srezniewsky, B.) 257.  
 Äthylamido- $\alpha$ -Caprocyamidin (Duvillier, E.) 518.  
 Äthylaminsulphhydrat, Dampfspannung (Isambert) 870.  
 Äthylanishydroxamsäure (Pieper, P.) 422.  
 Äthylbarbitursäure (Conrad, M., und Guthzeit, M.) 178.

- Äthylbenzhydroxamsäure (Pieper, P.) 422.  
 Äthylbiguanid (Emich, F.) 598.  
 Äthylbiguanidkupfer (Emich, Fr.) 598.  
 Äthylbiguanidnickel (Emich, Fr.) 598.  
 Äthylcomensäure (Mennel, E.) 149.  
 Äthylacetsäure, Konstitution (Geuther, A.) 597.  
 Äthylen, Bromsubstitutionsprod. (Anschütz, R.) 790.  
 Äthylenchlorid, Umwandlung in Jodid (Rom-burgh, P. van) 87.  
 Äthylenchlorobromid (James, J. W.) 49. 340.  
 Äthylenchlorosulfoeyanid (James, J. W.) 49. 340.  
 Äthylendiamidophenyläther (Wagner, E.) 264.  
 Äthylendimetamidophenyläther (Wagner, E.) 264.  
 Äthylendiorthonitrophenyläther (Wagner, E.) 264.  
 Äthylendiorthoamidophenyläther (Wagner, E.) 264.  
 Äthylendiparaamidophenyläther (Wagner, E.) 264.  
 Äthylenhaloidverb., Siedepunkte (Sabane-jeff, A.) 482.  
 Äthylennitrophenoloxymbenzoesäuren (Wag-ner, E.) 264.  
 Äthylenorthoamidophenolorthoxybenzoe-säure (Wagner, E.) 264.  
 Äthylenorthoamidophenolparaoxybenzoe-säure (Wagner, E.) 264.  
 Äthylenorthonitrophenolparaoxybenzoesäure (Wagner, E.) 264.  
 Äthlenoxyd, Verb. mit Wasser (Eltekoff, A.) 228.  
 Äthlenoxyde, thermische Untersuchung (Berthelot) 35.  
 Äthlenparanitrophenolorthoxybenzoesäu-reäther (Wagner, E.) 264.  
 Äthlenparanitrophenolparaoxybenzoesäure-äther (Wagner, E.) 264.  
 Äthlenphenolparaoxybenzoesäure (Wagner, E.) 264.  
 Äthlenwasserstoff, Nitroderivate desselben (Villiers, A.) 593.  
 $\beta$ -Äthylglutarsäure, Bildung (Komnenos, T.) 491.  
 Äthylenchlorid, Einw. des Jodkaliums (Rom-burgh, P. van) 87.  
 Äthylendiessigsäure, Bildung (Komnenos, T.) 491.  
 Äthylidendimalonsäureäther, Bildung (Kom-nenos, T.) 491.  
 Äthylidenessigsäure, Bildung (Komnenos, T.) 491.  
 Äthylidenoxychlorid (Laatsch, H.) 481.  
 Äthylirisin (Hoogewerff und van Dorp) 435.  
 Äthylmalonat, Einw. von Aldehyden (Kom-nenos, T.) 491.  
 Äthylmekonsäure (Mennel, E.) 149.  
 Äthylmethylacetoxim (Janny, A.) 137.  
 Äthylpikramid (Romburgh, P. van) 690.  
 Äthylpyridin (Weidel, H., und Hazura, K.) 71.  
 Äthylsalpetrige Säure, Darst. (Chancel, G.) 484.  
 Äthylsuccinylornsteinsäure (Wedel, W.) 597.  
 Äthylthymolcarbonat (Richter, A. K.) 600. 601.  
 Ätztifte von Zinksulfat (Vulpus) 304.  
 Ätztinte für Glas 767.  
 Agaricinsäure (Jahns, E.) 389.  
 Akrolein, Kondensation mit Acetessigäther (Matthews, T.) 263.  
 Akrylsäure, substituierte, Konstitution (Hill, H. B.) 213.  
 Akkumulator, elektrischer, nach Kabath, 683.  
 — neue Form (Müller, Hugo) 452. —  
 Chemische Vorgänge (Frankland, E.) 452.  
 — Theorie und Erfahrungen mit denselben (Aron) 324.  
 Akonsäure (Beer, A.) 403.  
 Alau, Bestimm. im Wein (Carles, P.) 634.  
 Alaunstein von Tolfa (Guyot, P.) 202.  
 Albit, künstlicher, Darst. (Friedel und Sa-rasin) 568. 699.  
 Albumin, Konstitution (Loew, O.) 614.  
 Aldehyd  $C_{14}H_{26}O$  aus Onanthol (Perkin, W. H.) 137.  
 Aldehyd, Einw. auf Propylglykol (Gramont, A. de) 594. — Siehe: Aldehyde.  
 Aldehydäthylchlorid (Bachmann, A.) 481.  
 Aldehyde, Einw. auf Malonsäure und Äthyl-malonat (Komnenos, T.) 491. — Einw. von Säureanhydriden (Franchimont, A. P. N.) 90. — Kondensationsprodd. (Lieben, A., und Zeisel, S.) 293. 597. (Ponder, A. C.) 878. — Kondensationsprodd. mit Acetessigäther (Matthews, F. E.) 263. 488.  
 Aldehydophorone (Claisen, L.) 489.  
 Aldoxime (Petracek, J.) 138.  
 Alizarin, Abscheidung aus Garancin (Palm, R.) 615.  
 Alizarincarbonsäure im Krapp (Würtz, Ad.) 303.  
 Alkalien, Bestimm. bei Gegenwart von Phosphor- und Borsäure (Kunde, M., und Tenthorn, G.) 266.  
 Alkaloid, neues, aus Cannabis indica (Hay, M.) 667.  
 Alkaloide, Bestimm. in der Chinarinde (Meyer, H.) 7. 200. — Darst. (Allessandri) 172. — der Brechnuß (Shenstone, W. A.) 184. — Nachw. (Palm, R.) 425. — Nachw. durch Jodwismutjodkalium (Mangini) 722. — Nachw. (Mandelin, K. F.) 460. — Nachw. durch Vanadinschwefelsäure (Mandelin, K. F.) 631. — spezifisches Drehungsvermögen (Tykociner, H.) 71.  
 Alkohol aus Melonensaft (Levat) 662. — Be-freiung von üblem Geschmack und Geruch (Naudin, L., und Schneider, J.) 432; (Nau-din, L.) 638. — im Gehirn bei Trunken-heit (Knijper, H. F.) 642. — fester (Wroblewski, S., und Olaszewski, K.) 305. — Verdünnung und Mischung nach be-stimmten Verhältnissen (Wrampelmeier, Th. J.) 223; (Lenz) 453. — vermeintliche Probe (Gladstone und Tribe) 461. 703.  
 Alkoholate, Einw. von Kohlenoxyd, in Gegen-wart von Salzen, deren Säuren verschie-denen Reihen angehören (Schröder, M.) 740. — des Natriums (De Forcrand) 580. — des Bariums (de Forcrand) 582.



- Alkoholgehalt geistiger Flüssigkeiten, Tafeln zur schnellen Ermittlung (Dahn) 133.
- Alkophyr (Brücke, E. v.) 347. 685. 717.
- Alkylaniline, Nitroderivate (Van Romburgh, P.) 689.
- Alkyljodüre, tertiäre, Umsetzungen (Bauer, A.) 744.
- Alkylsalpetrige Säuren, Synthese (Chancel, G.) 484.
- Allanit aus Nordamerika (Hidden, W. E.) 25.
- Allylchlorid, Umw. in Jodid (Van Romburgh, P.) 87.
- Allyldimethylcarbinol, ein bei der Darst. desselben entstehendes Nebenprod. (Dieff, W.) 483.
- Allylmalonsäurelacton (Hjelt, E.) 402.
- Aloe, Nachw. (Klunge) 670.
- Alphacyannaphthalinsulfonsäure (Dutt, U. K.) 230.
- Aluminium, Darst. durch Reduktion von Schwefelaluminium durch Eisen (Lauterborn, F.) 80.
- Aluminiumbenzoate (Quillart) 183.
- Aluminiumborür (Joly, A.) 585.
- Aluminiumbromid, Reaktion (Gustavson, G.) 344.
- Aluminiumchlorid, kristallisiertes, Darst. (Gładysz) 262. — Reaktion (Gustavson, G.) 344.
- Aluminiumfabrikation (Webster, J.) 392.
- Aluminiumminerale, neue (Flight, W.) 193.
- Aluminiumoxalat, dreibasisches (Mathieu-Plessy) 788.
- Aluminiumpalmitat, Anwendung (Lieber, C.) 173.
- Aluminiumphosphat, Zers. durch Kaliumphosphat (Grandeau, H.) 2.
- Aluminiumsulfat, neutrales, typisches Hydrat (Marguerite-Delacharlonny, P.) 380.
- Amarin, Derivate, Struktur (Bahrman, R.) 366. — Konstitution (Japp, F. R.) 55. — Zur Kenntnis dess. (Claus, A.) 55.
- Ameisensäure, dreibasische, Nitrophenyläther (Weddige, A.) 54. — ein Bestandteil des Rums? (List, E.) 281. — Vorkommen und Bedeutung in den Pflanzen (Bergmann, E.) 184. — Zers. durch das elektrische Effluvium (Maquenne) 184.
- Ameisensäureäthyläther, spezifische Volume und Siedepunkte (Elsässer, E.) 487.
- Ameisensäureamyläther, spezifische Volume und Siedepunkte (Elsässer, E.) 487.
- Ameisensäuremethyläther, spezifische Volume und Siedepunkte (Elsässer, E.) 487.
- Amenylbenzol (Dafert, F. W.) 599.
- Amide der Fettsäurereihe (Schulze, J.) 513. — Einw. von Säuren (Ostwald, W.) 51.
- Metallerivate (Gal, H.) 421. — Einw. von Zinkäthyl (Gal, H.) 421.
- Amidoazobenzolparasulfosäure (Janovsky, J. V.) 598.
- Amidobasen, Phenate (Dale, R. S., und Schorlemmer, C.) 264.
- o-Amidobenzaldehyd (Friedländer, P.) 24.
- m-Amidobenzamid (Schiff, H.) 491.
- Amidobenzoesäure, Verh. im Tierkörper (Sal-kowski, E.) 561.
- Amidokörper, Einfluß des Salpetersäureanhydrids (Franchimont, A. P. N.) 680.
- Amidokresol, salzsaures (Knecht, E.) 54.
- Amidokresoläther (Staedel, W.) 520.
- Amidokresolmethyläther (Knecht, E.) 54.
- Amidomesitol, salzsaures (Knecht, E.) 54.
- Amidomethenylamidophenylmerkaptan (Mylius, Fr.) 819.
- Amidophenylmilchsäure (Erlenmeyer und Lipp) 742.
- Amidoresorcin (Fèvre, A.) 885.
- Amidoresorcinsulfosäure (Hazura, K.) 602.
- Amidosäuren, neue, der Hippursäure analog konstituierte, synthetisch dargestellte (Curtius) 56.
- Amidovaleriansäure aus Lupinen (Schulze, E., und Barbieri, J.) 551.
- Amidsubstanzen, Bedeutung für die tierische Ernährung (Zuntz, N., und Bahlmann) 190.
- Amine, aromatische, Gesetzmäßigkeiten bei der Substitution (Langer, C.) 58. — Einw. von Dibromnaphthol (Meldola, R.) 148. — Einw. von Zinkäthyl (Gal, H.) 295.
- Ammoniak, Bestimm. durch Destillation (Knublauch, O.) 355. — Bestimm. in Pflanzensäften und Pflanzenextrakten (Boss-hardt, E.) 627. — Bestimm. im Trinkwasser (Tichborne) 366. — Darst. aus stickstoffhaltigen Mineralien (Beilby, G.) 402. — Gehalt an Pyridin (Ost, H.) 675. — Gewinnung (Richters, Th.) 768. — Gewinn. aus Hohofengasen (Tatlock, R.) 782. — Gewinn. bei der Vergasung der Steinkohle (Scheurer-Kestner) 638. — Nachw. (Curtmann, O.) 651. — spezifische Gewichte seiner Lösungen (Lunge, G.) 458. — Verdrängung durch Alkalien (Menschutkin, N.) 167. — volumetrische Analyse als Vorlesungsversuch (Hofmann, A. W.) 362.
- Ammoniakgas, neues Reagens (Hager, H.) 569. — volumetrische Beziehung zu dem in ihm enthaltenen Stickstoff als Vorlesungsversuch (Hofmann, A. W.) 362.
- Ammoniaksalze, Einw. des Bariumalkoholates (Menschutkin, N.) 167.
- Ammoniak soda, Bereitung (Graf Ch. de Mont-blanc und Goulard, L.) 432. — Fabrikation (Schlösing, Th.) 668.
- Ammoniakwasser, Prüfung (Dyson, S.) 651.
- Ammoniumalaun, fraktionierte Entwässerung (Mallet, J. W.) 22.
- Ammoniumarseniat (Hager, H.) 498.
- Ammoniumbleichloride (André, G.) 213.
- Ammoniumbromid, Prüfung auf Chlor (Biel, J.) 197.
- Ammoniumcarbamate, Elektrolyse (Gerdes, B.) 132. — Verbindungswärme (Raabe, F. W.) 110.
- Ammoniumcarbonat, Elektrolyse (Gerdes, B.) 132.
- Ammoniumchlorid, Verbindungswärme (Raabe, F. W.) 111.
- Ammoniumchromat, thermische Untersuchungen (Berthelot) 226.

- Ammoniumdichromat (Berthelot) 225. 244.  
 Ammoniumdisulfhydrat, Konstitution des Dampfes (Isambert) 82.  
 Ammoniumkupferstannat (Ditte, A.) 291.  
 Ammoniumkupfersulfat, basisches (Pickering, S. U.) 504.  
 Ammoniummangansulfid (Gorgeu, A.) 171.  
 Ammoniumnitrat, Zers. durch Hitze (Veley, V. H.) 498. 678.  
 Ammoniumsulfat, Darst. aus dem Stickstoff der Bruchmoore oder Grünlandmoore (Grouven, H.) 64.  
 Ammonplatindiammoniumverbindungen (Drechsel, E.) 133.  
 Amphibol von Szarvaskő bei Erlau (Kalcziński, A.) 217.  
 Amylalkohol als Nebenprod. bei der Alkoholgärung (Bel, J. A. Le) 482.  
 Amylbenzol, Derivate dess. (Dafert, F. W.) 599. — neue Bildungsweise (Dafert, F. W.) 296. — normales, Darst. (Schramm, J.) 519.  
 Amylchlorid, Umw. in Jodid (Van Romburgh, P.) 87.  
 Amylen aus Kolophonium (Renard, A.) 72.  
 Amylenoxyd, Verh. zu Wasser (Eltekoff, A.) 228.  
 Amyglyoxalin (Wallach, O.) 40.  
 Amyljodür, tertiäres, Einw. von Wasser (Bauer, K.) 744.  
 Amyltoluol, Einw. von Chlorochromsäure (Étard, A.) 745.  
 Analyse, quantitative, dreißig Übungsaufgaben (Weselsky, P., und Benedikt, R.) 734. — einheitliche internationale (Lunge, G.) 823.  
 Andromeda Japonica, Thunb. Wirksame Substanz (Eykmann, J. F.) 542.  
 Andromedotoxin (Plügge, P. C.) 72.  
 Angeliköl (Naudin, L.) 233. — der Wurzeln (Naudin, L.) 437.  
 Angelikasäure aus Laserpitin (Kütz, R.) 266.  
 Angusturarinde, Alkaloide (Körner und Böhringer) 613.  
 Anhydrit, künstliche Umänderung (Hammer-schmidt, F.) 567. — Schichtung, Association und wahrscheinliche Bildungszweise (Dieulaufait) 699.  
 Anilidbildung, zur Kenntnis ders. (Tobias, G.) 184.  
 Anilin, Einw. von Kaliumdichromat und Halogenen (Godefroy) 659. — Fabrikation (Arnu, M.) 288. — neues Reagens (Hager, H.) 570. — Trennung von p-Toluidin und o-Toluidin (Lewy, L.) 523. — Verdrängung durch äquivalente Mengen von Basen (Menschutkin, N.) 165.  
 Anilinschwarz (Köchlin, C.) 174.  
 Anisolsulfonsäure, Bildung (Haitinger, L.) 297.  
 Anissäure (Pieper, P.) 422.  
 Anisyläthylbenzoylhydroxylamin (Pieper, P.) 422.  
 Anisylbenzoyläthylhydroxylamin (Pieper, P.) 422.  
 Anlassen der Instrumente (Dunn) 79.  
 Annanas, Gehalt an Mannit (Lindet, L.) 596.  
 Anstrich, galvanischer, aus metallischem Zink, für Eisen und Guß (Neujean, A., und Delaite, C.) 192.  
 Anthemis nobilis (Naudin, L.) 641.  
 Anthracen, neue Bildungsweise (Henzold, O.) 536.  
 Anthrachinon im Krapp (Wärzt, Ad.) 302.  
 Antiarin 559.  
 Antimon, Einw. von Chlor (Cowper, C. R.) 213. — Erkennung neben Arsen (Griffin) 628. — in gefärbten Geweben (Kayser, R.) 566. — Verb. mit zwei Halogenen (Atkinson, R. W.) 290.  
 Antimonhüttenprozesse (Helmhacker, R.) 201.  
 Antimonpentajodid (Pendleton, J. H.) 676.  
 Antimonverbindungen, aromatische (Michaelis, A., und Reese, A.) 183. — mit zwei Halogenen (Atkinson, R. W.) 588.  
 Apfelmöste (Kayser, R.) 442.  
 Apfelwein (Kayser, R.) 442.  
 Apocinchonin, spezifisches Drehungsvermögen (Oudemans, A. C.) 184.  
 Apocinein 560.  
 Apocynin 558.  
 Aprikosensaft, Zusammensetzung (Kayser, R.) 714.  
 Arbutin (Habermann, J.) 697.  
 Aromatische Kohlenwasserstoffe mit einer gesättigten Seitenkette, Einw. von Brom (Schramm, J.) 519.  
 Aromatische Substanzen des Thierkörpers (Baumann, E.) 505. 622.  
 Arretiervorrichtung für Schiebefenster an Abzügen (Fletcher, Th.) 775.  
 Arsen, allotropisches (Engel, R.) 212. — Bestimm. nach Pearce (Frost, O. J.) 652. — Dichtigkeit und chemische Verwandtschaft (Müller-Erzbach) 457. — Einw. von Chlor (Cowper, C. R.) 213. — Erkennung neben Antimon (Griffin) 628. — Nachw. und Bestimm. im gediegenen Kupfer des Handels (Löwe) 133. — volumetrische Bestimmung (Cay, L. W. M.) 628.  
 Arsensäure, Nachw. durch Silberreaktion (Salkowski, E.) 628. — Vorkommen im Bittersalz (Rattinger, A.) 784.  
 Arsenwasserstoff, Bildung (Bischoff, C.) 753. — Einw. von Silbersalzlösungen (Otto, R.) 678.  
 Asbestfarbe, feuerfeste, zum Schutz von Holzgebäuden (Kothe, J.) 254.  
 Asbestfilter (Casamajor, P.) 161.  
 Asebogenin (Eykmann, J. F.) 542.  
 Asebotin (Eykmann, J. F.) 542.  
 Asebotoxin (Eykmann, J. F.) 72.  
 Asparagin (Schulze, B.) 440. — Abscheidung aus Flüssigkeiten (Schulze, E.) 138. — Nachw. in Pflanzensäften und Pflanzenextrakten (Schulze, C.) 632.  
 Asphalt, Analysen (Kingzett, C. T.) 637. — Zusammensetzung (Delachanal, B.) 699.  
 Aspidospermin, Nachw. (Mandelin, K. F.) 460.  
 Assimilation und Atmung der Pflanzen (Sachsse, R.) 121.

- Atmung der Pflanzen (Sachsse, R.) 121. — in verdünnter Luft (Fränkel und Geppert) 507.
- Atomgewichte der Metalle, Bestimm. mittels der Sulfate (Baubigny, H.) 722. — Hypothese von Prout (Gerber, M.) 458. — Veränderlichkeit (Schützenberger) 259.
- Atropin, Konstitution (Ladenburg, A.) 538. — Nachw. (Mandelin, K. F.) 460; (Mangini) 722.
- Aurin, Nebenprodukt bei der Fabrikation desselben (Claparède, A., und Smith W.) 519. 683.
- Auswaschen von Flüssigkeiten (Golstein, M.) 805.
- Azaurolessäuren (Meyer V., und Constam E. J.) 37.
- Azoazobenzolresorcin (Wallach, O., und Fischer, B.) 183.
- Azobenzol, direkte Substitutionsprodukte (Janovsky, H.) 48. — Nitro- und Amidoderivate (Janovsky, J. V.) 688.
- Azobenzoldisulfosäuren, Struktur (Rodatz P.) 52. — gebromte (Rodatz, P.) 53.
- Azobenzolresorcinazobenzol (Wallach, O., und Fischer, B.) 183.
- Azofarbstoffe aus den Trisulfosäuren des  $\beta$ -Naphthols, Darst. (Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brünig) 785. — Geschichte (Wallach, O., und Fischer B.) 183.
- Azooxypropylbenzoesäure (Widman, O.) 25.
- p-Azophenol (Bohn, R., und Heumann, K.) 178.
- Azotoluolresorcinazobenzol (Wallach, O., und Fischer, B.) 183.
- Azoxyverbindungen, neue (Wallach, O.) 184.
- Azorybenzol, Darst. nach Klinger's Methode (Molcanowsky, N.) 24.
- Azoxylol (Samanow, N.) 24.
- Azylene, Zur Kenntnis derselben (Lippmann, E. und Fleissner, F.) 681.
- Bakterien der Fäces (Bienstock, B.) 809.
- Baeyer's wissenschaftliche Qualifikation (Kolbe, H.) 83.
- Banane, chemische Zusammensetzung (Ricciardi, L.) 685.
- Barbitursäure, Darst. und Derivate (Conrad, M., und Guthzeit, M.) 178.
- Baregin, Natur desselben (Joly, N.) 194. 812.
- Barium, Aluminate und basische Haloidsalze desselben (Beckmann, E.) 829. — Untersuchung über die Aluminate und basischen Haloidsalze desselben (Beckmann E.) 130.
- Bariumalkoholat (de Forcrand) 582.
- Bariumborowolframat, neues (Klein, D.) 504.
- Bariumcarbonat, Darst. aus Schwerspat (Lieber, K.) 800.
- Bariumquecksilberjodid, Eigenschaften der Lösung (Rohrbach, C.) 580.
- Bariumstannat (Ditte, A.) 291.
- Bariumsuperoxyd, Reaktionen (Berthelot) 182.
- Bariumverbindungen, Darst. (Muck, F.) 763.
- Barometer, modifiziertes (Djakonow) 806.
- Baryt, Hydrate desselben (Lescours, H.) 499. — Hydrate desselben (Maumené) 501.
- Barythydrat (Beckmann, E.) 329.
- Base  $C_{10}H_{10}N_2O$  (Combes, A.) 492. —  $C_{10}H_{10}N_2$  aus Benzenyliodiphenylamidin Bernthsen, A.) 184.
- Basen, Untersuchung über die Teilung innerhalb einer Lösung (Raoult, F. M.) 244. — Verdrängung in neutralen Salzen (Menschutkin, N.) 164.
- Bastfaser, Beiträge zur Chemie derselben (Cross, C. F., und Bevan, E. J.) 42. 177.
- Batterie, photoelektrische (Sauer) 752.
- Baumwollengarne, gefärbte, Antimongehalt (Bischoff, C.) 784.
- Bauxit, Analyse (Mayer, Leop. und Wagner, O.) 588. — Ursprung und Bildungsweise (Meunier, St.) 568.
- Bebeerin, Nachw. (Palm, R.) 425.
- Beleuchtung, künstliche, Einfluß auf die Luft in geschlossenen Räumen (Fischer, F.) 429. — künstliche (Fischer, F., und Cohn, H.) 734.
- Benzal, Bedeutung des Namens (Claisen, L.) 488.
- Benzalacetone (Claisen, L.) 489.
- Benzaldehyd (Stuart) 758. — Darst. (Schmidt, H.) 264. — Einw. auf Malonsäure und Malonsäureäther (Claisen, L., und Crismer, L.) 490.
- Benzalfurfuralacetone (Claisen, L.) 489.
- Benzalmalonsäure (Claisen und Crismer) 490.
- Benzalmalonsäureäther (Claisen, L., und Crismer, L.) 490.
- Benzamid, Einw. von Zinkäthyl (Gal, H.) 421.
- Benzenylnitroamidophenylmerkaptan (Mylus, Fr.) 820.
- Benzochinon (Hesse, O.) 758. — zur Kenntnis desselben (Scheid, B.) 520.
- Benzoesäure (Pieper, P.) 422. — Entatehung der Homologen derselben bei der Fäulnis (Salkowski, E. und K.) 505. — Nachw. in der Milch (Meissl, E.) 199. — Verhältnis in der Kalischmelze (Barth, L. v. und Schreder, J.) 183.
- Benzol, Chlor- und Bromoxylderivate (Benedikt, R.) 345. — Einw. von Allylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (Wispek und Zuber) 518. — Konstitution Geuther, A.) 597. — krystallinische Molekularverb. mit Antimontrichlorid (Smith, G. W., und Davis, G. W.) 61. — Verdampfung (Srezniewsky, B.) 257.
- Benzolderivate, Fabrikation (Kendall, J. A.) 80.
- Benzoldiazobenzolresorcin (Wallach, O., und Fischer, B.) 183.
- Benzoldiazophenol (Wallach, O., und Schulze, E.) 183.
- Benzole verschiedenen Ursprunges (Conrad, M., und Guthzeit, M.) 178.
- Benzolsulfmetamidoparatoluid (Lellmann) 760.
- Benzolsulfmetanitroparatoluid (Lellmann) 760.
- Benzolsulforthoamidonanilid (Lellmann) 760.
- Benzolsulfthionitranilid (Lellmann) 760.

- Benzo-trichlorid, Verbb. mit Phenolen und Phenylaminen (Döbner, O.) 520.  
 Benzoxycarbostyryl (Friedländer, P., und Weinberg, A.) 138.  
 Benzoyläthylanisylhydroxylamin (Pieper, P.) 422.  
 Benzoylanisyläthylhydroxylamine, metamere (Pieper, P.) 421.  
 m-Benzoylbenzoesäure (Senff) 756.  
 Benzoylessigsäure (Baeyer, A.) 183.  
 Benzoylmeitylen (Louise, E.) 216.  
 Benzylalldoxim (Petracek, J.) 138.  
 Benzylbarbitursäure (Conrad, M., und Guthzeit, M.) 178.  
 Benzylchlorid, Umw. in Jodid (Van Romburgh, P.) 87.  
 Benzylidenmalonsäureäther (Claisen, L., und Crismer, L.) 490.  
 Benzylmalonsäure (Claisen und Crismer) 490.  
 Benzylmcsitylen (Louise, E.) 43.  
 Benzyl-naphtaline, zwei isomere (Vincent, C., und Roux, L.) 666.  
 m-Benzyltoluol (Senff) 756.  
 Berberin, Nachw. (Mandelin, K. F.) 460.  
 Bergwerksproduktion Bayerns im Jahre 1880—81. 79. — Preußens im Jahre 1877—81. 62.  
 Beryll aus Nordamerika (Hidden, W. E.) 25.  
 Beryllium, Atomgewicht (Humpidge, T. S.) 380. 501. (Reynolds, J. E.) 471. — Spektrum und Stellung in der Reihe der Elemente (Hartley, W. N.) 380. 585.  
 Beryll oxyd, Hydrate (Van Bemmelen, J. M.) 36.  
 Bessemerprozeß, basischer 395.  
 Bienenhonig, Unterscheidung von Kunsthonig (Planta) 16.  
 Bienenwachs, Prüfung (Baron Hübl) 795.  
 Bier, Auflösung von Messing darin (Schwarz, Th.) 717. — Bestimm. des Alters (Johanson, E.) 731. — Pasteurisieren (Likey, M.) 825.  
 Biertrüber, Zusammensetzung (Moritz und Hartley) 573.  
 Biguanid, zur Kenntniss desselben (Emich, Fr.) 518.  
 Bildungswärme schwer verbrennlicher organischer Körper, Bestimm. (Thomsen, J.) 801.  
 Bilirubin, Nachw. durch Sulfodiazobenzol (Ehrlich) 822.  
 Bismuthum subnitricum, Prüfung (Reichardt, E.) 646.  
 Bittersalz, Arsengehalt (Rattinger, A.) 784.  
 Biuret-dicyanamid (Rasinski, F.) 343.  
 Biuretreaktion, wahre und sogenannte (Brücke, E.) 347. 685. 717.  
 Blattgold, Einw. von Chlor (Cowper, C. R.) 213.  
 Blauöl (Pastrovich, P.) 300.  
 Blausäure, Nachw. bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen (Beckurts, H., und Schönfeldt, P.) 650.  
 Blei, Äquivalens mit Jod, als Vorlesungsversuch (Hofmann, A. W.) 364. — Bestimmung in Erzen auf nassem Wege (Randoll) 93. — Bestimm. in Eisenerzen (Deros, A.) 820. — Doppelsalze (André) 502. — Gewinn. aus gemischten Erzen (Lyte, F. M.) 96. — Nachw. von Wismut durch Elektrolyse (Guyard, A.) 702.  
 Bleichen mit schwefliger Säure (Moyret, M.) 30. — von Geweben und Garnen ohne Chlor (Thomas, P.) 95. — von vegetabilischen und animalischen Substanzen (Jacobsen, E. und R.) 350.  
 Bleiglätte, Darst. (Lewis, G. T.) 557.  
 Bleijodid, Doppelverbb. (Berthelot) 19.  
 Bleioxychloride (André, G.) 213.  
 Bleioxyd, rotes und gelbes (Geuther A.) 587.  
 Bleiproduktion der Welt im Jahre 1881 172.  
 Bleischwamm, reduzierende Wirkung (Gladstone, und Tribe) 593. 678.  
 Bleisulfat, Einw. von Chlorwasserstoff (Hensgen, C.) 677.  
 Bleisulfid, Einw. auf die metallischen Chloride (Levallois, A.) 503.  
 Bleisuperoxyd, Fabrikation (Lyte, F. M.) 572. — volumetrische Bestimm. (Diehl, W.) 6.  
 Blut, Nachw. in gewaschenen Kleidungsstücken (Husson, G.) 823. — Oxydation darin (Salkowski, E.) 552. — physikalische Chemie (Hüfner, G., und Külz, R.) 698. — Reichthum an Hämoglobin (Bert, P.) 349.  
 Blutlaugensalzschnmelze, Untersuchung derselben (Zulkowsky) 636.  
 Boden, Leuchtgas- und Kohlenoxyd-gehalt (Weltschkowsky, D.) 811. — Stickstoffhaushalt desselben (Märcker) 698. — Verlust und Gewinn an Stickstoff (Deherain, P. P.) 187.  
 Bodenanalyse, mechanische und chemische (Orth, A.) 196.  
 Bor, Dichtigkeit und chemische Verwandtschaft (Müller-Erzbach) 457. — Verbindungen mit Aluminium (Joly, A.) 585.  
 Borate, Darst. (Ditte) 469.  
 Borax, Vorkommnisse in Californien 412.  
 Boraxlösung, Anwendung zum Ausziehen von Farbstoffen (Palm, R.) 615.  
 Borowolframate (Klein, D.) 380.  
 Borsäure, Bestimm. (Smith, E. F.) 198. — Nachw. in der Milch (Meissl, E.) 199.  
 Brantwein, Untersuchung (Nessler, J., und Barth, M.) 199.  
 Brauneisenstein, Ursprung und Bildungsweise (Meunier, St.) 568.  
 Brechnuß, Alkaloide (Shenstone, W. A.) 390.  
 Brechungsvermögen, organische Verbb. in Lösungen (Kanonnikoff, J.) 529.  
 Brenner, langflammiger, Bunsenscher (Ramsay, W.) 770.  
 Brenzcatechincarbonensäuren (Miller, A. K.) 758.  
 Brom, Untersuchungen über dasselbe (Langer, C., und Meyer, V.) 117.  
 Bromacetophenon (Möhlau, R.) 25. — Einw. auf Phenole (Möhlau, R.) 24.  
 Bromäthylacetessigester (Wedel, W.) 597.  
 Bromcarbostyryl (Friedländer, P., und Weinberg, A.) 138.

- Bromchloroxaläthylin (Wallach, O.) 40.  
 Bromhydrin aus Glycerin (Veley, V. H.) 177.  
 Bromjodsilbergelatine, Bereitung (Liesegang) 555.  
 p-Brommonoäthylbenzol (Aschenbrandt, H.) 408.  
 Bromoform, Bildung bei der Fabrikation von Brom (Dyson, S.) 117.  
 Bromopurpureorhodiumsalze (Jørgensen, S. M.) 502.  
 Bromoxaläthylin (Wallach, O.) 40.  
 Bromoxychinolin (Friedländer, P., und Weinberg A.) 138.  
 Bromoxylbromcomensäure (Mennet, E.) 150.  
 Bromphenol, viertes (Fittica, F.) 756.  
 Bromphenylallyloxyd (Henry, L.) 409.  
 Bromphosphonium, Dissociation (Isambert, F.) 369.  
 Brompseudocumolsäure (Stüssenguth, H.) 58.  
 Bromsäure, Nachw. (Longi, A.) 422.  
 Bromwasserstoff, Bestimm. neben Schwefelwasserstoff (Topsoß, H.) 197.  
 Bromwasserstoffsäure, reine, Darst. in kleinem Maßstab (Grüning, W.) 466.  
 Bronolith 191.  
 Bronzefabrikation, Gummiersatzmittel (Lehner) 80.  
 Brotgärung (Chicandard, G.) 439. 641; (Marcano, V.) 548. 808; (Moussette) 549; (Boutroux, L.) 614.  
 Brucin (Shenstone, W. A.) 184. 390. — Nachw. (Palm, R.) 425; (Mangini) 722. — vermeintliche Umw. in Strychnin (Hanriot) 612.  
 Brünieren feiner Eisenwaren 814.  
 Buchweizenmehl, Nachw. von Reismehl (Lehn, A.) 416.  
 Bürette für Flüssigkeiten die Kautschuk angreifen (Abraham, K.) 365.  
 Bürettenschwimmer (Gawalowski, A.) 781.  
 Butter aus Ziegenmilch (Jehn, C.) 425. — Bestimm. der Salicylsäure (Rémont, A.) 200. — Gehalt an flüchtigen Fettsäuren (Sendtner, R.) 726. — Maßanalytische Bestimm. (Liebermann, L.) 632. — Nachw. fremder Fette (Hanssen, A.) 250. — Prüfung (Munier, J.) 7. — Untersuchung (Osten, W.) 776.  
 Buttersäureäthyläther, spezifische Volume und Siedepunkte (Elsässer, E.) 487.  
 Buttersäuremethyläther, spezifische Volume und Siedepunkte (Elsässer, E.) 487.  
 Butylen, Derivate (Fuchot, E.) 482.  
 Butylendicarbonsäure (Meyer, E. v.) 51.  
 Butylendicarbonsäureamid (Meyer, E. v.) 51.  
 Butylenoxyd, Verh. zu Wasser (Eltekoff, A.) 229.  
 $\beta$ -Butylglykol (Wurtz, Ad.) 660.  
 Butylmethyläthylen (Schorlemmer, C., und Thorpe, T. E.) 138.  
 Butylsalpetrige Säure, Darst. (Chancel, G.) 484.  
 Butyramid, Einw. von Zinkäthyl (Gal, H.) 421.  
 Butyrylchloral, Konstitution (Lieben, A., und Zeisel, S.) 597.  
 Butyrylchloralhydrat (Lieben, A., und Zeisel, S.) 597.  
 Cadmium, Einw. von Chlor (Cowper, C. R.) 213.  
 Caffeïn (Fischer, E.) 66; (Kolbe, H.) 529. — Einw. von Salzsäure (Schmidt, E.) 538. — Nachw. (Mandelin, K. F.) 460. — Studien über dass. (Maly u. Andreasch) 612. — und seine Salze (Biedermann, H.) 265. — Vork. im Kakao (Schmidt, E.) 539.  
 Calcium, Trennung von Strontium (Sidersky, D.) 280.  
 Calciumphosphat, Zers. durch Kaliumphosphat (Grandeau, H.) 2.  
 Calciumsilicophosphat, krystallisiertes (Carnot, A., und Richard) 585.  
 Campecheholzfarbstoff, Bestimm. im Wein (Boni, D., und Geißler, E.) 29.  
 Campher, Einw. von Natrium (Kachler, J., und Spitzer, F. V.) 665.  
 Cannabis indica, neues Alkaloid (Hay, M.) 667.  
 Caprocreatinin (Duvilier, E.) 518.  
 Caprolactone, zwei neue (Gottstein, L.) 402.  
 Capronaldehyd, Bildung (Lieben und Zeisel) 293.  
 Capronsäurelacton (Wolff, L.) 403.  
 Caramid, Einw. von Zinkäthyl (Gal, H.) 421. — Konstitution des Dampfes (Isambert) 164.  
 Carbolsäure, Nachw. (Eykman, J. F.) 350. — Prüfung auf ihren Handelswert (Bach, O.) 8.  
 Carbonate, Darst. (Bourgeois, L.) 721.  
 Carbonyldiphenyloxyd, Bildung (Goldschmidt, G.) 307.  
 Carboimelinsäureäther (Roser, W.) 743.  
 Carboxylcornicularsäure (Spiegel, A.) 538.  
 Carnallit, Gewinn. und Verarbeitung (Predet, H.) 751. — Thalliumgehalt (Schramm) 753.  
 Carne pura, Nährwerth (Rönneberg) 732.  
 Carvacrol (Armstrong, H. E.) 609.  
 Carvol (Beyer, A.) 713.  
 Caseïn, Natur (Hammarsten, O., und Danilevsky, A.) 541.  
 Caseïnbildung in der Milch (Schmidt-Mülheim) 245.  
 Cellulose, Einw. von Brom (Franchimont) 514. — Oxydation (Cross, C. F., und Bevan, E. J.) 43. 177; (Schmid, H.) 819.  
 Cellulosezucker, Darst. und chemische Natur (Flechaig, E.) 598.  
 Cemente, Prüfung auf ihre Zuverlässigkeit (Michaelis, W.) 96.  
 Cementmörtel, Prüfung auf ihre Zuverlässigkeit (Michaelis, W.) 96.  
 Cementstahl, schwedischer, Krystalle im Innern (Stoltzer, L.) 281.  
 Cer, Bestimm. (Stolba, Fr.) 312.  
 Ceritmetalle, Beiträge zur Chemie ders. (Brauner, B.) 291. 586. — Bestimm. der Oxalate ders. (Stolba, Fr.) 312.

- Chamäleon, s. Kaliumpermanganat.  
 Champagner, Ursache des Perlens (Knop, W.) 14.  
 Chemie, Beziehungen zur Industrie, im speziellen zur Bierbrauerei (Aubry, L.) 709.  
 Chemische Prozesse, elektromotorischer Effekt (Niemöller, Fr.) 218.  
 Chemische Statik (Lachowicz, Br.) 658.  
 Chinäthonsäure, Darst. aus Harn von Hunden (Kossel, A.) 521.  
 Chinaldin (Doebner, O., und Miller, W. v.) 184.  
 Chinamin, Nachw. (Mandelin, K. F.) 460.  
 Chinarinde, künstl. Färbung mit Ammoniak (Thomas und Guignard) 247. — Prüfung (Squibb) 443.  
 Chinidin, Konstitution (Skraup, H.) 693. — Nachw. (Palm, R.) 425; (Mandelin (K. F.) 460.  
 Chinin, Konstitution (Skraup, H.) 693. — Nachw. (Palm, R.) 425; (Mandelin (K. F.) 460. 723. — Prüfung auf Reinheit (Wood und Barret) 538.  
 Chininum hydrobromatum, Prüfung (Grüning, W.) 668.  
 Chinolidin (Skraup, H.) 695.  
 Chinolin aus Brucin und Cinchonin, Untersuchung der höheren Fraktionen (Oechsner, W.) 65. — aus Steinkohlenteer und aus den Chinaalkaloiden (Hoogewerff, S., und van Dorp, W. A.) 69. — Cyanin dess. (Hoogewerff und van Dorp) 311. — Farbstoffe daraus (Hoogewerff und van Dorp) 434. — vollständige Chlorierung (Smith, W., und Davis, G. W.) 66. — zweites Perjodid (Dafert, F. W.) 663.  
 Chinolinbasen, Chloroplatinate ders. (Konink, O. de) 724.  
 Chinolinderivate, substituierte (Friedländer, P., und Weinberg, A.) 138.  
 Chinolinreihe, neue Base (Grimaux, E.) 309.  
 Chinon, Einw. von Kaliumdichromat und Halogenen (Godefroy) 660.  
 Chinoncarbonsäure, Bildung (Ost, H.) 265.  
 Chinone, Beiträge zur Kenntnis ders. (Nietzky, R.) 54.  
 Chinonhydrodicarbonsäureester (Wedel, W.) 596.  
 Chlor, Bestimm. bei Gegenwart von organischer Substanz (Pomeroy, Ch. T.) 629. — Bestimm. in Flüssigkeiten neben organischen Substanzen (Muck, F.) 423. — Bestimm. neben Rhodanverbb. (Diehl, W.) 649. — Einw. auf Metalle (Cowper, C. R.) 213. — Hydrate dess. (Maumené, E.) 379. — Nachw. in Bromiden (Biel, J.) 197. — Nachw. von Spuren (Hager, H.) 650. — Untersuchungen über dass. (Langer, C., und Meyer, V.) 117.  
 Chloraceton, Einw. von Benzoesäureanhydrid (Van Romburgh, P.) 86.  
 Chloracetylanhydrid (Anthoine, H.) 792.  
 Chloral, Kondensation mit Essigäther (Mathews, T.) 263.  
 Chloralalkoholat (Berthelot) 35.  
 Chlorallyljodid, Isomere dess. (Van Romburgh, P.) 87.  
 Chlorate, Elektrolyse (Lidoff, A., und Tichomiroff, V.) 21.  
 Chlorcampher, physikalische Isomerie (Caze-neuve, P.) 60.  
 Chlorcarbostyryl (Friedländer, P., und Weinberg, A.) 138.  
 Chlorchromsäure, thermische Untersuchung (Berthelot) 225.  
 Chlorcrotonaldehyd (Lieben, A., und Zeisel, S.) 597.  
 Chlordibenzolein (Van Romburgh, P.) 86.  
 Chloressigsäuren, Anhydride und gemischte Anhydride (Anthoine, H.) 791.  
 Chlorhydrat, Krystallisation (Ditte, A.) 116.  
 Chloride, organische, Umwandlung in Jodide (Van Romburgh, P.) 87.  
 Chlorindustrie, Zukunft ders. (Hurter, F.) 636.  
 Chlorkalk, chemische Natur dess. (Lunge und Naef) 635. — Konstitution (Lunge und Naef; Kraut) 731; (O'Shea) 753. — Prüfung (Harvey, J. W. Ch.) 249. — Zusammensetzung (Kraut, K.) 2.  
 Chlorkohlensäureäthyläther, Darst. (Klepl, A.) 50.  
 Chlorkohlensäuremethyläther, Darst. (Klepl, A.) 49.  
 Chlorlithion, Konstitution (Kraut) 731. — Zusammensetzung (Kraut, K.) 2.  
 Chlormercurallyljodid (Van Romburgh, P.) 88.  
 Chlornitrocampher (Caze-neuve, P.) 307.  
 Chlorobromform, Bildung bei der Fabrikation von Brom (Dyson, S.) 117.  
 Chloroform, Verdampfung (Sreznewsky, B.) 257.  
 Chloroformdämpfe, konservierende Wirkung (Dubois, R.) 566.  
 Chlorophyll, krystallinische Nebenprodukte (Borodin, J.) 549. — Verh. im Lichte (Timirjaseff, K.) 186.  
 Chlorophyllfunktion, die neueren Arbeiten darüber (Sachse, R.) 121.  
 Chloropurpureorhodiumsalze (Jørgensen, S. M.) 502.  
 Chloroxaläthylin (Wallach, O.) 40.  
 Chloroxalamylin (Wallach, O.) 40.  
 Chlorphenyläthylloxid (Henry, L.) 408.  
 Chlorpyridincarbonsäure, Bildung (Ost, H.) 265.  
 Chlorsäure, Nachw. (Longi, A.) 422.  
 Chlorterebinsäure (Roser, W.) 743.  
 Chlorwasserstoff, Bestimm. neben Schwefelwasserstoff (Topsoë, H.) 197. — Nachw. (Longi, A.) 422.  
 Chlorwasserstoffsäure, Elektrolyse, als Vorlesungsversuch (Hofmann, A. W.) 363. — volumetrische Erscheinungen bei der Bildung ders., als Vorlesungsversuch (Hofmann, A. W.) 363.  
 Chlorwasserstoffschwefelsäure, thermische Untersuchungen (Ogier, J.) 289.  
 Chrom, Bestimm. bei Gegenwart organischer Substanzen (Pomeroy, Ch. T.) 629.  
 Chromalaun, Einw. von Schwefelsäure (Berthelot) 242. — Regenerierung (Donath, E.) 396.

- Chromate, thermische Untersuchungen (Berthelot) 225.  
 Chromchlorid (Godefroy) 659.  
 Chromochromat (Godefroy) 658.  
 Chromometer, neue Form (Stead, J. E.) 629.  
 Chromoxychlorid (Godefroy) 659.  
 Chromoxyd, schwarzes (Godefroy) 658. — Verh. zu Schwefelammonium (Buchner, G.) 279. — verschiedene Zustände (Berthelot) 241.  
 Chromphosphat, Zers. durch Kaliumsulfat (Grandeau, H.) 2.  
 Chromsäure, Bildungswärme (Berthelot) 241. — maßanalytische Bestimm. in Chromaten und Dichromaten (Harvey, J. W. Ch.) 280.  
 Chromsäureelement, verbessertes (Trouvé, G.) 451.  
 Chromselenit (Taquet, Ch.) 291.  
 Chromstahl, Fabrikation 351.  
 Chromsulfat, Einw. von Chlorwasserstoff (Hensgen, C.) 677.  
 Cincholepidin (Hoogewerff, S., und van Dorp, W. A.) 310.  
 Cinchonamin (Arnaud) 612.  
 Cinchonidin, Nachw. (Palm, R.) 425; (Mandelin, K. F.) 460.  
 Cinchonin, basische Pyridinderivate (de Koninck, W. O.) 70. — Nachw. (Mangini) 723; (Mandelin, K. F.) 460. — Oxydationsprodukte (Weidel, H., und Hazura, K.) 70.  
 Cinchoninsäure (Weidel, H., und Hazura, K.) 70; (Hoogewerff und van Dorp) 310.  
 Citronensäure, antiseptische Eigenschaft (Schulz, H.) 746. — Beiträge zur Chemie (Grosjean, B. J.) 38. 596. — Reinigung einer mit Eisen verunreinigten (Meyke, W.) 486. — trockene Destillation mit überschüssigem Kalk (Freydl, J.) 298.  
 Cochenille, Ausscheidung eines Farbstoffes (Palm, R.) 615.  
 Codein, Nachw. (Palm, R.), 425; (Mandelin, K. F.) 461; (Mangini) 722.  
 Cölestin, Schichtung, Association und wahrscheinliche Bildungsweise (Dieulaufait) 699.  
 Cörlignol, Reichenbach's oxydierendes Prinzip (Pastrovich, P.) 299.  
 Colchicin (Zeisel, S.) 308. — Nachw. (Mandelin, K. F.) 460.  
 Colchicin (Zeisel, S.) 308. — Nachw. (Mandelin, K. F.) 460.  
 Collidin, Einw. auf Alkyljodide (Koninck, O. de) 725.  
 Collidine, Chloroplatinate ders. (Koninck, O. de) 724.  
 Colocynthin (Henke, G.) 266.  
 Colocynthin (Henke, G.) 266.  
 Colophanthren (Renard, A.) 615.  
 Colophonium, pyrogene Zers. (Renard, A.) 615.  
 Columbit, Auflösung in Flußsäure (Smith, J. L.) 629. — aus Nordamerika (Hidden, W. E.) 25.  
 Comensäure (Mennel, E.) 149.  
 Conchinin (Hesse, O.) 184.  
 Conglutin aus Lupinensamen, Verh. (Ritt-hausen, H.) 71.  
 Conhydrin, Nachw. (Mandelin, K. F.) 460.  
 Coniferin, Vork. in den verholzten Geweben der Zuckerrübe (Lippmann, E. O. v.) 398.  
 Coniin, Nachw. (Mandelin, K. F.) 460; (Mangini) 723.  
 Convallamarin 560.  
 Copaivabalsam, Bestandteile (Brix) 275. — Prüfung (Hager, H.) 251.  
 Cornicularsäure (Spiegel, A.) 588.  
 Crotonaldehyd (Henninger, A.) 484. — eine davon derivierende Base (Combes, A.) 492.  
 Crotonsäure, Bildung (Komnenos, T.) 491.  
 $\beta$ -Crotonsäure, Addition der unterchlorigen Säure (Melikoff, P.) 38.  
 Crotonsäuren, halogensubstituierte (Friedrich, R.) 742.  
 Cryptopin, Nachw. (Mandelin, K. F.) 460. 461.  
 Cumarilsäure (Fittig, R., und Ebert, G.) 408.  
 Cumarin (Ebert, G.) 408.  
 Cumidin, krystallisiertes (Hofmann, A. W.) 183.  
 Cuminal, Bedeutung des Namens (Claisen, L.) 488.  
 Curcumaöl (Jackson und Menke) 438.  
 Curcumawurzel, Bestandteile (Jackson und Menke) 438.  
 Cusparin (Körner und Böhringer) 613.  
 Cyan, Zers. (Berthelot) 21.  
 Cyankalium, Einw. auf Silber (Bloxxam, C. L.) 654.  
 Cyanursäure, normale, Eigensch. (Mulder, E.) 177.  
 Cyanwasserstoff, Bildung (Schoor, W. K.) 683. — Nachw. (Longi, A.) 422.  
 Cymole, Einw. von Chlorochromsäure (Etard, A.) 745.  
 Cystin, optisches Drehungsvermögen (Mauthner, J.) 486.  
 Dämpfe, Beziehung zwischen Spannung und Temperatur (Jarolimek, A.) 387. — gesättigte, Beziehung zwischen Spannung und Temperatur (Jarolimek, A.) 97.  
 Damalursäure, Nichtexistenz (Schotten, C.) 504.  
 Damolsäure, Nichtexistenz (Schotten C.) 504.  
 Dampfdichte, Bestimm. (Meyer, V.) 107. — Bestimmung, Vereinfachung der V. Meyer'schen (Schwarz, H.) 776.  
 Danburit vom Scopi in Graubünden (Ludwig, E.) 193.  
 Daturin, Nachw. (Mandelin, K. F.) 460.  
 Decylen (Lachowicz, Br.) 740.  
 Dekan, normales (Lachowicz, Br.) 740.  
 Delphinin, Nachw. (Mandelin, K. F.) 460.  
 Delphinoidin, Nachw. (Mandelin, K. F.) 461.  
 Delphinin, Nachw. (Mandelin, K. F.) 461.  
 Deltametall (Dick, A.) 556.  
 Desinfektion, allgemeine Regeln (Berthelot) 643. — durch Bromdampf (Wernich, A.) 765.  
 Desoxybenzoin des Phenanthrens (Japp, F. R., und Streatfield, F. W.) 62.

- Destillation, fraktionierte, unter verminder-  
tem Druck (Thorne, L. T.) 327. 578. 803.  
Destillationsapparat für Alkoholbestimmun-  
gen (Landmann, B.) 777.  
Dextrose, Verh. zu ammonalkalischer Silber-  
lösung (Tollens, B.) 681.  
Diacetyläthylendiorthioamidophenyläther  
(Wagner, E.) 284.  
Diacetylmescorin (Knecht, E.) 54.  
Diäthylamin, Darst. (Van Romburgh, P.) 409.  
Diäthylaminsulfhydrat, Dampfspannung  
(Isambert) 370.  
Diäthylanilinazylin (Lippmann, E., und  
Fleissner, F.) 681.  
Diäthylbarbitursäure (Conrad, M., und Guth-  
zeit, M.) 178.  
Diäthylbenzol, Oxydationsprodukt dess.  
(Allen und Underwood) 598.  
p-Diäthylbenzol (Aschenbrandt, H.) 407.  
Diäthylcurcumindihydrid (Jackson u. Menke)  
438.  
Diäthylpikramid (Van Romburgh, P.) 690.  
Diäthylweinsäure (Mulder, E., und Ham-  
burger, H. J.) 135.  
Diäthylzimmtsäure (Schröder, M.) 740.  
Diäthylbenzoedischwefelsäure, Salze (Sten-  
gel, Fr.) 522.  
Dialkylisäthiondischwefelsäure (Engelcke,  
J.) 522.  
Diallylessigsäurelacton (Hjelt, Edv.) 402.  
Diallylmalonsäurelacton (Hjelt, Edv.) 402.  
Diallylmetaparatoluylendithioharnstoff (Lell-  
mann, E.) 760.  
Diallylparaparaphenylendithioharnstoff (Lell-  
mann, E.) 760.  
Diamenylbenzol (Dafert, F. W.) 599.  
β-Diamidobenzhydrol (Staedel, W.) 533.  
Diamidobenzophenone (Staedel, W.) 533.  
Diamidophenylmerkaptan (Mylus, Fr.) 820.  
Diamidostrychnin (Hanriot) 309.  
m-p-Diamidotoluol, Oxalsäurederivate (Hins-  
berg, C.) 183.  
Diamine, aromatische (Lellmann, E.) 760.  
Diamylanilinazylin (Lippmann, E., und Fleis-  
sner, F.) 681.  
Diaspongelatine (Mills, B. J. B.) 432.  
Diazotierverfahren (Grässler, Fr.) 64.  
Diazoverbindungen, neue (Wallach, O.) 184.  
Dibenzoyldiamidodibromdiphenyl (Lellmann,  
E.) 178.  
Dibromamidophenol (Silberstein, H.) 388.  
Dibromcampher, isomere, Bildungsweise  
(Kachler, J., und Spitzer, F. V.) 665. —  
isomere, Verh. gegen Salpetersäure (Kach-  
ler, J., und Spitzer, F. V.) 666.  
Dibromdiazophenol (Silberstein, H.) 388.  
Dibromfluoren (Hodgkinson, W. R. C., und  
Matthews, F. E.) 216.  
Dibrommesitylsäure (Süßenguth, H.) 58.  
Dibromnitrokresolkalium (Knecht, E.) 54.  
Dibromnitrokresolnatrium (Knecht, E.) 54.  
Dibromoxytetra-bromdiphenochinon (Bene-  
dikt, R.) 345.  
Dicarboxäthylamidamarin (Bahrmann, A.) 387.  
Dicarboxäthylamarin (Bahrmann, A.) 387.  
Dichinolin, Darst. (Tresidder, R. C.) 613.  
Dichloracetanhydrid (Anthoine, H.) 791.  
Dichloradipinsäure, Bildung aus Dichlorpro-  
pionsäure (Beckurts, H.) 262.  
p-Dichlorazobenzolmonosulfosäure (Calm, A.)  
24.  
Dichlorcrotonaldehyd (Natterer, K.) 598.  
Dichlortribrombutyraldehyd (Natterer, K.)  
598.  
Dichlormaleinanhydrid (Kauder, E.) 742.  
Dichlormonobenzoicin (Van Romburgh, P.) 86.  
Dichlorphenanthron (Lachowicz, Br.) 760.  
Dichlorpropionsäure, Verh. gegen moleku-  
lares Silber (Beckurts, H.) 262.  
Dichlorpyridincarbonensäure, Bildung (Ost, H.)  
265.  
Dichlortetrapyridinrhodiumsalze (Jörgensen,  
S. M.) 502.  
Didym, Atomgewicht (Brauner, B.) 291. —  
Bestimm. (Stolba, Fr.) 313.  
Didymoxyd, Bestimm. neben anderen Oxy-  
den (Smith, J. L.) 629.  
Digitalein 560.  
Digitalin 559.  
Digitalingruppe 559.  
Digitoxin 559.  
Dihydrocornicularsäure (Spiegel, A.) 538.  
Dihydrofurfuran (Henninger, A.) 484.  
Diisoomyl (Lachowicz, Br.) 740.  
Dimethylacetoxim (Janny, A.) 137.  
Dimethyläthylendicarbonensäure, Bildung  
(Beckurts, H.) 263.  
Dimethylamidoazotribrombenzol (Silberstein,  
H.) 388.  
Dimethylanilinazylin (Lippmann, E., und  
Fleissner, F.) 681.  
Dimethylbarbitursäure (Conrad, M., und  
Guthzeit, M.) 178.  
Dimethylbernsteinsäure (Meyer, E. v.) 51.  
— Bildung (Beckurts, H.) 263.  
Dimethylfumarsäure, Bildung (Beckurts, H.)  
263.  
Dimethylhomobrenzcatechin (Goldschmiedt,  
G.) 697.  
Dimethylhydrazin, unsymmetrisches (Fran-  
chimont, A. P. N.) 681.  
Dimethylnitramid (Franchimont, A. P. N.)  
681.  
Dimethylphenylelessigsäure (Robinet, G.) 216.  
Dimethylpikramid (Van Romburgh, P.) 690.  
Dinitroäthan, Darst. (Chancel, G.) 485.  
Dinitroäthylanilin (Van Romburgh, P.) 689.  
m-Dinitrobenzolnaphtalin (Hepp, P.) 52.  
Dinitrobutan, Darst. (Chancel, G.) 485.  
Dinitrodiäthylanilin (Van Romburgh, P.) 409.  
Dinitrodimethylloxamid (Franchimont, A. P.  
N.) 680.  
Dinitrodioresorcin (Hazura, K.) 602.  
Dinitrodurysäure (Gisemann, R.) 407.  
Dinitrohydrochinon (Nietzki, R.) 54.  
Dinitrokresol (Knecht, E.) 54.  
Dinitrothylanilin (Van Romburgh, P.) 689.  
Dinitrophenylacetessigester (Heckmann, J.)  
744.  
Dinitropropan, Darst. (Chancel, G.) 485.  
Dinitrostrychnin (Hanriot) 309.  
Dinitrotoluol, flüssiges (Bernthsen, A.) 178.



- Dinitrotoluolnaphtalin (Hepp, P.) 52.  
 Dioktyl (Lachowicz, Br.) 740. — normales (Lachowicz, Br.) 740.  
 Dioxaläthylin (Wallach, O.) 40.  
 Dioxybenzophenone (Staedel, W.) 583.  
 Dioxycapronsäure, Bildung (Lieben und Zeisel) 294.  
 Dioxychinolin (Friedländer, P., und Weinberg, A.) 188.  
 Dioxyphenyldisulfid (Haitinger, L.) 296.  
 Dioxyphenylketon (Dale, R. S., und Schorlemmer, C.) 264.  
 Dioxytoluole (Nevile, R. H. C., und Winther, A.) 54.  
 Diphenyl, Derivate (Lellmann, E.) 178.  
 Diphenylacetoxim (Janny, A.) 137.  
 Diphenylbaldriansäure (Spiegel, A.) 538.  
 Diphenyldiisindol (Möhlau, R.) 25.  
 Diphenyldiisindolazofarbstoffe (Möhlau, R.) 24.  
 Diphenylenketonäther, Darst. (Perkin, W. H.) 60. 389.  
 Diphenylenketonoxyd, Derivate (Perkin, A. G.) 593.  
 Diphenylenoxyd, Bildung (Goldschmiedt, G.) 307.  
 Diphenylharnstoff, symmetrischer, Darst. (Hentschel, W.) 663.  
 Diphenylmetaparatolylendithioharnstoff (Lellmann, E.) 760.  
 Diphenylparaphenyldithioharnstoff (Lellmann, E.) 760.  
 Diphenylphosphorigsäure (Noack, E.) 524.  
 Diphenylphosphorigsäurechlorid (Noack, E.) 523.  
 Dipropylanilinazylin (Lippmann, E., und Fleissner, F.) 681.  
 Dipyridyl, Derivate (Skraup und Vortmann) 610.  
 Dipyridyldicarbonssäure (Skraup und Vortmann) 610.  
 Dispoline, Chloroplatinate ders. (Koninek, O. de) 724.  
 Dissociation, Beziehungen zu den Verbrennungstemperaturen, den spezifischen Wärmen und dem Druck explosiver Gemenge (Berthelot) 371.  
 Dissociationstheorie von Lockyer (Vogel, H. W.) 34.  
 Ditolylditolylendioxyd (Schwarz) 178.  
 Dolomit, Zusammensetzung (Pfaff, F.) 25.  
 Dopplerit, zur Kenntnis dess. (Mayer, Ad.) 699. — von Aussee (Demel, W.) 193.  
 Druck, Einfluß auf die Verflüchtigung fester Körper (Ramsay, W., und Young, S.) 737.  
 Druckerei, Anwendung der Elektrolyse (Goppelsroeder, F.) 9.  
 Drüse, eine Blausäure abscheidende (Weber, M.) 96.  
 Duboisin, Nachw. (Mandelin, K. F.) 460.  
 Duplosulfacetone (Spring, W.) 608.  
 Duplodiaceon (Spring, W.) 603.  
 Durol, Verh. gegen Chromsäure (Gissmann, R.) 407.  
 Dynamik, chemische (Ostwald, W.) 161.  
 Dynamit, Darst. (Boutmy und Faucher) 814.  
 Effekt, elektromotorischer, chemischer Prozesse (Niemöller, Fr.) 218.  
 Ei des Frosches (Giacosa, P.) 553.  
 Eichenrindengerbsäuren (Etti, C.) 663.  
 Eis, Verdampfung ohne Schmelzung (Young, S.) 780.  
 Eisen, Bestimm. des Kohlenstoffes 771. (H. v. Jüptner) 778. — Bestimm. des Phosphors (Tamm, A.) 628. — Bestimm. in Erzen auf nassem Wege (Randoll) 93. — Bestimm. in salzsaurer Lösung durch Kaliumpermanganat (Thomas, N. Th.) 424.  
 Brünieren 814. — direkte Darst. 764. — Fabrikationsmethoden (Kupelwieser, T.) 781. — maßanalytische Bestimm. (Bruehl, G.) 821. — Nachw. kleiner Mengen von Kohlenstoff (Stead, J. E.) 629. — Reduktion mit Kohlenoxydgas (Akerman, R.) 203. — Überziehen mit bronzefarbenen Oxydüberzügen (Mayer, Leop.) 525. — Verzinkung und Verbleiung (Leonhardt, O.) 348. — volumetrische Bestimm. des Mangans (Schöffel, R., und Donath, E.) 332. — Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion (Farquharson, J.) 575.  
 Eisenerze, Bestimm. von Blei und Zink (De-ros, A.) 821.  
 Eisenkette 92.  
 Eisenoxyd, Verhalten von Schwefelammonium (Buchner, G.) 279. — Verhalten zu Schwefelwasserstoff (Wright, L. T.) 213.331.  
 Eisenoxydul, Verhalten zu Schwefelammonium (Buchner, G.) 279.  
 Eisenprozeß, Siemens', direkter (Davy, J.) 414.  
 Eisensulfat, Einw. von Chlorwasserstoff (Hensgen, C.) 677.  
 Eisenvitriol, Aufbewahrung (Gawalowski, A.) 130.  
 Eiweiß des lebenden Protoplasmas (Loew, O.) 614. — Nachw. im Harn (Roberts, Wm.) 424.  
 Eiweißkörper der Milch (Liebermann, L.) 425. — der Pflanzkerne und Sesamsamen (Ritthausen, H.) 71. — Produkte der Bakteriengärung (Gautier, A., und Etard, A.) 617. 618.  
 Eiweißstoffe, Zers. durch Säuren und Alkalien (Schulze, E.) 230.  
 Elektrizität, Entwicklung durch Oxydation in der Kälte (Bartoli, A., und Papasogli, G.) 148.  
 Elektrisches Effluvium, Zers. einiger organischer Körper durch dasselbe (Maquenne) 593.  
 Elektrisches Licht, Einfluß auf die Temperatur der Luft in Theatern (v. Pettenkofer) 813.  
 Elektrolyse, Anwendung in der Färberei und Druckerei (Goppelsroeder, F.) 9. — Bestimm. der Grenze (Truchot, Ch.) 578.  
 Elektrolytische Studien (Jahn, H.) 588.  
 Elektromotorische Arbeitsfähigkeit chemischer Prozesse (Niemöller, Fr.) 218. 233.  
 Elektrotechnische Bibliothek 367. 511.

- Element**, Daniell'sches, elektromotorische Kraft (Kittler, E.) 17. — galvanisches, mit Chlorsilber (Scrivanow) 326. — galvanisches, mit Chromsäure, Verbesserung (Trouvé, G.) 451. — galvanisches, mit Kupferoxyd (Lalande, F. de, und Chaperon) 770. — galvanisches, mit Wasserstoffsuperoxyd, (König, A.) 1. — galvanisches, trocknes, (Scrivanow, G.) 209. — nach Leclanché (Divers, E.) 99.
- Elementaranalyse**, Absorptionsapparat (Winkler, C.) 366.
- Elemente**, Dichtigkeit und chemische Verwandtschaft in verschiedenen allotropischen Zuständen (Müller-Erbach) 457.
- Elfenbein**, Imidation 173. — Weißfärbung (Puscher, C.) 624.
- Elfenkreise** (Lawes, Gilbert und Warington) 273. 440.
- Emaile**, phosphorezierende (Ihle und Horne) 94.
- Entphosphorung** im Siemens-Martinofen zu Creusot 351.
- Entphosphorungsprozeß** zu Creusot 351.
- Epichlorhydrin**, Einw. von Benzoesäureanhydrid (Van Romburgh, P.) 84. — Einw. von Essigsäureanhydrid (Franchimont, A. P. N.) 84.
- Erecthidsöl** (Beilstein, F., und Wiegand, E.) 184.
- Erährung**, tierische, Bedeutung der Amidsubstanzen (Zuntz, N., und Bahlmann) 190.
- Erstarren** der Lösungsmittel, allgemeines Gesetz (Raoult, F. M.) 33.
- Erstarrungsdauer** überschmolzener Körper (Gernez, D.) 81.
- Erstarrungspunkt** alkalischer Lösungen (Raoult, F. M.) 787.
- Erythryt**, Anhydrid (Henninger, A.) 484. — Einw. von Ameisensäure (Henninger, A.) 484.
- Erythrophlein** 560.
- Essig**, Bedeutung für die Ernährung (Husson, C.) 562.
- Essigsäure**, Anhydride und gemischte Anhydride derselben (Anthoine, H.) 791. — Vorkommen und Bedeutung in den Pflanzen (Bergmann, E.) 184. — Zers. durch daselektrische Effluvium (Maquenne) 598.
- Essigsäureäthyläther**, spezifische Volume und Siedepunkte (Elsässer, E.) 487.
- Essigsäurebutyläther**, spezifische Volume und Siedepunkte (Elsässer, E.) 487.
- Essigsäuremethyläther**, spezifische Volume und Siedepunkte (Elsässer, E.) 487.
- Ester** der Fettreihe, spezifische Volume (Elsässer, E.) 488. — gesättigte und ungesättigte, Untersuchung (Weger, F.) 740. — zusammengesetzte, von der Formel  $C_n H_{2n} O_2$ , kritische Temperaturen (Pawlewski, Br.) 24.
- Eugenol**, Nachw. in ätherischen Ölen (Klunge) 6.
- Euxenit** aus Nordamerika (Hidden, W. E.) 25.
- Evigtokit** (Flight, W.) 198. 390.
- Evonymin** 559.
- Explosionswelle** (Berthelot und Vieille) 788.
- Explosive Gasmenge**, Entzündung (Mallard, und Le Chatelier) 375.
- Explosive Gemenge**, Beziehungen zwischen den Verbrennungstemperaturen, der Dissoziation und dem Druck (Berthelot) 371.
- Explosive Substanzen**, Kraft derselben nach der Thermochemie (Berthelot) 740.
- Extrakte**, Gerbstoffgehalt (Simand, F.) 638.
- Extraktion**, kontinuierliche (Currier) 778. — mit Alkohol etc. (Sloane) 774.
- Extraktionsapparat**, (Wegelin und Hübner) 779.
- Färberei**, Anw. der Elektrolyse (Goppelsroeder, F.) 9.
- Fäulnis** der Eiweißkörper, Produkte derselben (Gautier, A., und Etard, A.) 618. — mit Pankreas (Bubnow, N. A.) 563.
- Fäulnisalkaloide** (Maas, H.) 712. — zur Kenntnis derselben (Brieger, L.) 539. — Siehe: Ptomaine.
- Fäulnisfermente** (Baginsky, A.) 549.
- Fairy Rings** (Lawes, Gilbert und Warington) 273.
- Farbstoff** für Baumwolle, Wolle und Seide (Prud'homme, M.) 752.
- Farbstoffe**, Ausziehen mit Boraxlösung (Palm, R.) 615. — blaue, Darst. (Majert, W.) 96. — Darst. (Farbwerke etc.) 64. — Darst. durch Einw. von Nitrobenzylchlorid, resp. Nitrobenzylbromid auf sekundäre und tertiäre Amine oder Phenole (Lembach und Schleicher) 96. — Darst. violetter, blauer und grüner mittels Trichlormethylsulfocchlorid (Espenschied, J. F.) 64. — der Rosanilingrouppe, Darst. (Greiff, Ph.) 64. — gelbe, orange und braune, Darst. (Nölting, E., und Salis-Mayenfeld, E. v.) 638. — neue, zur Rosanilingrouppe gehörige (Meldola, R.) 638.
- Fasern**, vegetabilische, Untersuchung (Webster, C.) 43.
- Faserstoff**, Entstehung (Hammarsten, O.) 714.
- Fergusonit** aus Nordamerika (Hidden, W. E.) 25.
- Fermente**, Einw. von Verdauungssäften (Falk, F.) 488. — Vorkommen und Verhalten (Baginsky, A.) 549. — Wirkung derselben (Liebermann, L.) 271.
- Ferricyankalium**, Einw. auf Silber (Bloxam, C. L.) 654. — Reduktion durch Cyanalkalium (Bloxam, C. L.) 678.
- Ferricyanstrychnin** (Beckurts, A.) 612.
- Ferricyanwasserstoffsäure**, Nachw. (Longi, A.) 422.
- Ferrioxalat**, photochemisches Verhalten (Jodin, V.) 36.
- Ferrisalze**, Reduktion bei der Maßanalyse (Austen und Hurff) 424.
- Ferrisulfat**, basisches, Molekulargewicht (Pickering, S. U.) 402.
- Ferrocyanalkalium**, Einw. auf Silber (Bloxam, C. L.) 654.

- Ferrocyanstrychnin** (Beckurts, A.) 612.  
**Ferrocyanwasserstoffsäure**, Nachw. (Longi, A.) 422.  
**Ferrum reductum** (Poleck, Th.) 190.  
**Fett**, Bestimm. (Becke, W. von der) 29. — Bildung im tierischen Organismus (Tschirwinsky, N.) 746. — Synthese aus Fettsäuren im Tierkörper (Munk) 562. — Siehe auch: Fette.  
**Fettbestimmungssapparat** (Galwalowski, A.) 364.  
**Fette**, Bestimm. des Mineralölgehaltes (Galwalowski, A.) 191. — natürliche, Konstitution (Wanklyn, J. A., und Fox, W.) 594. — Prüfung auf Wollschweißfett (Meyer, Leop.) 280. — Scheidung mittels Scheidetrichter (Gawalowski, A.) 364. — Untersuchung (Valenta, E.) 828.  
**Fettsäuren**, freie, Bestimm. in den Ölen (Krechel, G.) 652. — kohlenstoffreiche, freie, in pflanzlichen Fetten (Schmidt, E., und Roemer, H.) 202.  
**Fibrin**, Entstehung aus Fibrinogen (Hammarsten, O.) 714. — zersetzende Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd (Béchamp, A.) 5.  
**Fibrine**, verschiedene (Hammarsten, O.) 714.  
**Filter**, chemisch reine, mit Salz- und Flußsäure ausgewaschene (Schleicher, C., und Schüll) 251.  
**Filtern** von Öl, Zucker und Spiritus (Danchell (F. H.) 62.  
**Fischknochen**, Zusammensetzung (Weiske, H.) 553.  
**Fischschuppen**, Zusammensetzung (Weiske, H.) 553.  
**Flamme**, Leuchten derselben (Siemens, W.) 321. (Hittorf, W.) 323.  
**Fleisch**, Konservierung durch Kälte 557.  
**Fleischmehl**, Nährwert (Rönneberg) 732.  
**Flüssigkeit**, von hohem spezifischen Gewicht, hohem Brechungs exponenten und großer Dispersion (Rohrbach, C.) 580.  
**Flüssigkeiten**, alkoholische, Durchgang durch poröse Körper (Gal, H.) 164. — mit Gas gesättigte, Perlen derselben (Knop, W.) 14. — Verdunstung (Srezniewsky, B.) 34. 257.  
 **$\alpha$ -Fluorboracetone**, Zersetzungsprodukte durch Wasser (Landolph, Fr.) 294.  
**Fluoren**, Derivate (Hodgkinson, W. R. E., und Matthews, F. E.) 216. 408.  
**Fluorensulfonsäure** (Hodgkinson, W. R. E., und Matthews, F. E.) 216.  
**Fluoresceinreaktion** (Knecht, E.) 54.  
**Fluorwasserstoffacetone** (Landolph, Fr.) 294.  
**Fluorwasserstoffsäure**, thermische Untersuchung über die Auflösung in Wasser (Güntz) 457.  
**Formamid**, Darst. (Schulze, J.) 514.  
**Formanilid** (Tobias, G.) 25.  
**Fraxinus excelsior**, Bestandteile der Blätter (Gintl, W., und Reinitzer, F.) 73.  
**Fruchtsäfte**, Untersuchung (Kaiser, R.) 714.  
**Fruchtzucker**, Konstitution (Zincke, Th.) 515. — Verhältnis zu Kupferoxydhydrat (Habermann, J., und König, M.) 368.  
**Früchte**, Untersuchung (Kayser, R.) 714.  
**Fumarsäure**, Ätherifikation (Schwab, L. C.) 419.  
**Furfural**, Bedeutung des Namens (Claisen, L.) 488.  
**Furfuralacetone** (Claisen, L.) 489.  
**Furfuran** (Henniger, A.) 484.  
**Furfurin**, Derivate, Struktur (Bahrman, R.) 386.  
**Furfuröl**, Kondensation mit Essigäther (Matthews, T.) 263.  
**Fußbodenglanzack**, Darst. (Oehler, O.) 752.  
**Futterbestandteile**, stickstoffhaltige, Verdauung (Henneberg, W.) 273.  
**Gadolinit** von Ytterby, Erden dess. (Welsbach, C. A. v.) 586.  
**Gärung** (Liebermann, L.) 271. — außerhalb der Hefezellen (Mayer, A., und Nägeli, C.) 616. — des Rohrzuckers durch Äckererde (Dehérain und Maquenne) 713. — Einfluß von Säuren (Detmer, W.) 549. — Siehe: Brotgärung.  
**Galipein** (Körner und Böhringer) 613.  
**Galle**, Verh. zu der Hüfner'schen Reaktion (Emich, Fr.) 188.  
**Gallenfarbstoff**, Genese (Krukenberg, C. Fr. W.) 809.  
**Gallensäuren**, Anwendung von Phosphorsäure anstatt Schwefelsäure bei der Pettenkofer'schen Reaktion (Drechsel, E.) 631; (Maly, R., und Emich, F.) 312.  
**Gallium**, Abscheidung (Lecoq de Boisboudran) 36. 130. 501. 587. 678. 753.  
**Gallussäure**, Nachw. (Young, S.) 662.  
**Galvanometallurgie** (Herrmann, R. T.) 783.  
**Garancin**, Abscheidung von Alizarin und Purpurin (Palm, R.) 615.  
**Gasanalyse**, technische (Paszczolka, L.) 775.  
**Gasanalytische Methoden**, Verbesserung (Geppert, J.) 360.  
**Gasbrenner**, neuer, für Verbrennungsröhren (Ramsay) 545.  
**Gasbürette**, Bunte'sche, Modifikation in der Handhabung (H. v. Jüptner) 358.  
**Gase**, Durchgang durch Flüssigkeiten von verschiedenen spezifischen Gewichten (Wheeler, C. G.) 657. — Untersuchungen der Elastizität (Krajevic, K.) 34. — verflüssigte, als Vorlesungsversuch (Hofmann, A. W.) 362. — Versuche über die Diffusion (Obermayer, A. v.) 709.  
**Gasfabrikation** (Siemens, Fr.) 353.  
**Gasgebläselampe**, neue (Morrell, T. T.) 364.  
**Gasgemenge**, Explosionen (Mallard und Le Chatelier) 82.  
**Gasgemenge**, explosive, Untersuchungen über die Entzündung ders. (Mallard und Le Chatelier) 108. 261.  
**Gaslicht**, Einfluß auf die Temperatur der Luft in Theatern (v. Pettenkofer) 813.  
**Geissospermin**, forensisch-chemischer Nachweis (Schwarz, E.) 45.  
**Gelatin**, Pepton dess. (Tatarinoff, P.) 697.

Gelatinedynamit (Trauzl) 395.  
 Gelsemin, forensisch-chemischer Nachweis (Schwarz, E.) 43.  
 Generatorofen (Siemens, Fr.) 353.  
 Genußmittel, zinnhaltige (Ungar, E., und Bodländer, G.) 810.  
 Gerben tierischer Häute (Ziegel, C.) 512.  
 Gerberei mit Chromsalzen (Heinzerling, Ch.) 64.  
 Gerbsäure, Bestimm. im Gerbmateriel (Gawalowski, A.) 200. — Bestimm. im Wein (Marquis) 761.  
 Gerbstoff, Bestimm. (Johanson, E.) 727.  
 Gewebe, vegetabilische, Verh. zu Gasen (Boehm, J.) 710.  
 Gewürze, Bedeutung für die Ernährung (Husson, C.) 562.  
 Gichtgase, Regeneration (Ehrenwerth, J. v.) 734.  
 Gips, Brennen dess. (Le Chatelier, H.) 498. — künstliche Umänderung (Hammer-schmidt, F.) 567.  
 Gipsabgüsse, Reinigung (Puscher, C.) 303.  
 Glairin, Natur dess. (Joly, N.) 194. 812.  
 Glas, aus Kalkphosphat (Sidot) 825. — Einfluß des Härstens auf den elektrischen Widerstand (Fausserau, G.) 339. — Zusammensetzung (Wagener, G.) 8.  
 Glasur irdener Gefäße, Verbesserung 809.  
 Glasuren, Zusammensetzung (Wagener, G.) 8.  
 Glaubersalz, Bildung in Mauerziegeln (Christel, G.) 171.  
 Glutamin (Schulz, E., und Bosshard, E.) 661. — Nachw. in Pflanzensäften und Pflanzenextrakten (Schulze, C.) 632.  
 Glutin, chemisches Verhalten (Weiske, H.) 541.  
 Glycerin, Bildung (Lieben und Zeisel) 294. — Einw. auf gewisse ätherische Lösungen (Mehu, C.) 712. — Einw. von salpetriger Säure (Masson, O.) 484. 679. — Formine dess. (Romburgh P. van) 137. — neues (Colson, A.) 663. — Zurückbildung aus Nitroglycerin (Bloxam, C. L.) 293.  
 Glycide, die zwei isomeren dichlorwasserstoffsäuren (Reboul) 135.  
 Glycidphenol (Scheid, B.) 520.  
 Glykocholsäure, Eigenschaften (Emich, Fr.) 188.  
 Glykol, Chlorwasserstoffäther (Berthelot) 34.  
 Glykoläther, thermische Untersuchung (Berthelot) 35.  
 Glykolid, thermische Untersuchung über die Umwandlung in Glykolsäure (De Forcrand) 457.  
 Glykolsäure, Bildungswärme (De Forcrand) 457.  
 Glykolsäuren, thermische Untersuchung der Neutralisation durch Basen (De Forcrand) 306.  
 Glykonsäure, Konstitution (Zincke, Th.) 515.  
 Glykonsäuren, isomere (Herzfeld, A.) 743.  
 Glyoxalin, Konstitution (Japp, F. R.) 55. — und seine Homologe (Radziszewski, Br.) 135.  
 Gold, Ausfällung mittels Eisenvitriol (Aaron)

511. — Bestimm. in Erzen auf nassem Wege (Randoll) 93. — kolorimetrische Bestimm. (Carnot, A.) 629. — Scheidung durch Elektrizität (Barker, R.) 555. — zur Kenntnis der Verbb. dess. (Schottländer, P.) 502.  
 Goldoxydul (Carnot, A.) 629.  
 Goldsalze, neue charakteristische Reaktionen (Carnot, A.) 629.  
 Goldsandlager, neue 336.  
 Grubenexplosionen, Wirkung des Kohlenstaubes (Aguillon) 12.  
 Grubengase, Zusammensetzung (Poleck) 721.  
 Guajakharzsäure (Herzig, J.) 150.  
 Guajakol, Einw. von salpetriger Säure (Herzig, J.) 150.  
 Guajakonsäure (Herzig, J.) 150.  
 Guanin (Fischer, E.) 66; (Kolbe, H.) 529.  
 Guano, afrikanischer (Wagner, P.) 111. — Bestimm. des Stickstoffes (König, J.) 278. — vom Grünen Vorgebirge (Andouard, A.) 746.  
 Guanolager, neu entdeckte in Australien (Griffiths, A. B.) 75.  
 Gußeisen, relative Oxydierbarkeit (Gruner) 130.  
 Gußstahl, englischer, Schweißen dess. (Keil, M.) 202.  
 Hämatein (Erdmann, E., und Schultz, G.) 437.  
 Hämatoxilin (Erdmann, E., und Schultz, G.) 437.  
 Hämoglobin, Bestimm. im Blut auf optischem Wege (Branly, E.) 336.  
 Härteskala für Metalle (Gollner) 237.  
 Hahn für Standflaschen mit destilliertem Wasser etc. (Sobiecki) 777.  
 Halogene, Bestimm. in flüchtigen organischen Verbb. (Plimpton, R. T., und Graves, E. E.) 199. 332. — Bestimm. in den Kohlenstoffverbb. (Mulder, E., und Hamburger, A. L.) 197. — verschiedene Reaktionsfähigkeit in den gemischten Haloidäthern (Henry, L.) 340.  
 Harn, Beiträge zur Chemie dess. (Salomon, G.) 189. — Bestimm. des Jods (Pecirka, F.) 626. — Bestimm. des Zuckers (Antweiler und Breitenbend) 315. — indigo-bildende Substanzen dess. (Hoppe-Seyler, G.) 505. — Löslichkeitsverhältnisse des phosphorsauren Kalkes (Salkowski, E.) 554. — Nachw. von Zucker mittels Kupferoxyd und alkalischer Seignettesalzlösung (Müller, W.) 7. — Prüfung (Ehrlich, Pentzoldt) 428. — Untersuchung mittels Aceton (Le-gal, E.) 652. — von Hunden, Vorkommen von Mannit (Jaffe, M.) 554. — Vorkommen von Acetessigsäure darin (Jaksch, R. v.) 622.  
 Harnsäure, Bestimm. nach Cook (Arnold, C.) 280. — Löslichkeit in Salzlösungen (Jahns, E.) 645. — Synthese (Horbaczewski, J.) 24.

- Harnstoff, Bestimm. (Hugouenq, L.) 634.  
 — Bildung dess. (Salkowski, E.) 561. —  
 Nachw. in wässriger Lösung (Blozam, C. L.) 637.
- Harnstoffderivate, Einw. der Salpetersäure (Franchimont, A. P. N.) 680.
- Harnstoffe, substituierte (Kelbe, W., und Warth, C.) 792.
- Hartglas, elektrischer Widerstand (Fousse-reau, G.) 339.
- Harze, Bestimm. des Mineralölgehaltes (Gawalowski, A.) 191.
- Hausmannit, Darst. (Bourgeois, L.) 721. — künstlicher (Gorgeu, A.) 567.
- Hederichöl (Valenta, E.) 184.
- Heberbürette (Gavalowski, A.) 806.
- Heidelbeersaft, Zusammens. (Kayser, R.) 714.
- Heizgas, Fabrikation (Parker, J. F.) 752.
- Helenit (Nawratil, A.) 568.
- Helleborein 559.
- Heloit von Virginia (Haines, R.) 193.
- Heptan von Pinus Sabiniana (Schorlemmer, C., und Thorpe, T. E.) 133.
- Heptanitropyrokressoloxyd (Schwarz) 178.
- Heptinsäure, Darst. und Zusammensetzung (Pawlow, W.) 596.
- Heptolacton, neues (Young, S.) 402.
- Heptylensäure aus Önanthol (Perkin, W. H.) 137.
- Heptylsäure aus Önanthol (Perkin, W. H.) 50.
- Heu. Aufbewahren im Silo (Toms) 75. — Bildung dess. (Frankland und Jordan) 346. 616. — Gase, welche sich bei der Umw. des Grases entwickeln (Frankland und Jordan) 346.
- Hexabromdiazamidobenzol (Silberstein, H.) 388.
- Hexan aus Colophonium (Renard, A.) 72.
- Hexylalkohol, Bildung (Lieben und Zeisel) 293.
- Hexylbenzol, Darst. (Schramm, J.) 519.
- Hexylcapronat, Bildung (Lieben und Zeisel) 294.
- Hexylen aus Colophonium (Renard, A.) 72. — aus Mannit, Derivate (Henry, L.) 593.
- Hexylenacetochlorhydrin (Henry, L.) 593.
- Hexylenchloritrin (Henry, L.) 593.
- Hexylendichlorid (Henry, L.) 593.
- Hexylendinitrin (Henry, L.) 593.
- Hexylglycerin, Bildung (Lieben und Zeisel) 294.
- Hexylenmonobromhydrin (Henry, L.) 593.
- Hexylenmonochlorid (Henry, L.) 593.
- Hexylenmonojodhydrin (Henry, L.) 593.
- Hexylenoxyd (Henry, L.) 593. — Konstitution (Henry, L.) 711.
- Hexylpentylakrylaldehyd aus Önanthol (Perkin, W. H.) 50.
- Hexylsäure aus Önanthol (Perkin, W. H.) 50.
- Hippurylamidoessigsäure (Curtius) 57.
- Hohofengase, Regenerierung (v. Ehrenwerth, J.) 733.
- Holz, Bildung (Cross, C. F., und Bevan, E. J.) 177. — chemische Veränderungen durch den Hausschwamm (Wagner, A.) 714.
- Honig, Prüfung (Planta) 16. — von Sumatra, Zusammensetzung (Franchimont, A. P. N.) 138.
- Honigstein, Bildung (Bartoli, A., und Papsogli, H.) 568.
- Hopfen, Alkoholisieren 15.
- Hühneri, Gaswechsel und chemische Veränderungen während der Bebrütung (Pott, R., und Preyer, W.) 189.
- Hundehämoglobin (Marshall, J.) 553.
- Hydrastin, Nachw. (Mandelin, K. F.) 460.
- Hydrobenzamid (Bahrmann, R.) 386.
- Hydrochinon als Entwickler für Gelatineplatten (Banks, E.) 800.
- Hydrochinone, Beiträge zur Kenntnis ders. (Nietzky, R.) 54.
- Hydrochlorapocinchonin, spezifisches Drehungsvermögen (Oudemans, A. C.) 184.
- Hydroconchinin (Hesse, O.) 184.
- Hydromuconsäure, isomere Säure (Beckurts, H.) 263.
- Hydroparacumarsäure, Verh. im Organismus (Schotten, C.) 561.
- Hydrotimetrie, abgeänderte Methode (Garnier, L.) 570.
- Hydrotoluchinon (Nietzki, R.) 54.
- Hydroxylierung durch direkte Oxydation (Meyer, R.) 755.
- Hydroxyhydrocarbostyryl (Erlenmeyer und Lipp) 742.
- Hydroxylamin, Einw. des Kupferzinkpaares (Gladstone und Tribe) 492. 690. — salzsaures (Meyer, V.) 137.
- Hydroxylochinon (Nietzki, R.) 54.
- Hydroxyphenylmilchsäure (Erlenmeyer und Lipp) 742.
- Hyoscyamin, Nachw. (Mandelin, K. F.) 460.
- Hyposulfite, alkalische, thermische Untersuchungen (Berthelot) 147.
- Ichthyol (Baumann, E., u. Schotten, C.) 820.
- Imide, zweibasischer Säuren (Landsberg, M.) 59.
- Indigblau, Darst. aus o-Nitrobenzaldehyd (Baeyer, A., und Drewsen, G.) 148.
- Indigo, künstlicher, Anwendung (Lauber und Haussmann) 46. — künstlicher, Darst. aus den o-Amidoderivaten des Acetophenons und des Phenylacetyls 556.
- Indigobildende Substanzen im Harn (Hoppe-Seyler, G.) 505.
- Indol, Bildung im Thierkörper (Baumann, E.) 505. — Synthese aus Cuminal (Widman, O.) 25.
- Indophenol, Darst. und Anwendung (Köchlin, H.) 282.
- Indoxylschwefelsäure, Darst. aus Harn (Hoppe-Seyler, G.) 506.
- Indulgruppe (Witt, O. N., und Thomas, E. P. G.) 183. 389.
- Infusorienerde mit Wasserglas zum Beschlagen für Retorten für hohe Temperatur (Schaal, E.) 349.
- Insektenpulver, Prüfung 670.
- Invertin, Eigenschaften (Bourquelot) 346.

- Invertzucker, Bestimm. neben Rohrzucker (Meißel, E.) 633; (Zulkowsky, K.) 731. — Einw. von Licht und Wärme (Gladstone und Tribe) 514. 681. — Messungen der Ausscheidungsgeschwindigkeit von Kupferoxydul (Urech, F.) 196. — optische Prüfung (Zulkowsky, K.) 728. — Verh. zu Kupferoxydhydrat (Habermann und Höning) 368.
- Iridiumsalsze, empfindliche Reaktionen (Lecoq de Boisbaudran) 459.
- Iridolin (Oechsner, W.) 66.
- Isatamidobenzamid (Schiff, H.) 492.
- Isatin (Kolbe, H.) 533; (Meyer, E. v.) 536.
- Isoadipinsäure (Meyer, E. v.) 51.
- Isomylbenzol, Darst. (Schramm, J.) 519.
- Isobutylaldehyd, Kondensationsprodukte (Perkin, W. H.) 50. 343. — Kondensation mit Essigäther (Matthews, T.) 263.
- Isobutylaloxim (Petracek, J.) 138.
- Isobutylenoxyd, Verh. zu Wasser (Eltekoff, A.) 229.
- Isobutyraldehyd, acetonfreier, Darst. (Fossek, W.) 598. — ein dem Hydrobenzoin analoges Derivat (Fossek, W.) 598.
- m-Isocymidin (Kelbe, W., und Warth, C.) 792.
- Isohydrihydrocornicularsäure (Spiegel, A.) 538.
- Isönanthylsäure, Bildung (Poetsch) 484.
- Isolycerin, Struktur (Wanklyn und Fox) 595.
- Isolierungsmittel für Metalldrähte (Wiedemann, C.) 738.
- Isomerie, physikalische (Lellmann, E.) 107. — der Säuren, Bestimm. durch die Anfangsgeschwindigkeit ihrer Ätherifikation (Menschutkin, N.) 743.
- Isopropyläthylenoxyd, Verh. zu Wasser (Eltekoff, A.) 229.
- Isopropyläthylmethylcarbinol (Dieff, W.) 483.
- Isopropylbernsteinsäure (Roser, W.) 743.
- Isopropylmercaptan, Bildung (Spring, W.) 603.
- Isovanillin (Wegscheider, R.) 181.
- Itamalsäure (Beer, A.) 403.
- Jaborin, Nachw. (Mandelin, K. F.) 460.
- Janghinin 560.
- Jod, Äquivalenz mit Blei, als Vorlesungsversuch (Hofmann, A. W.) 364. — Bestimm. im Harn nach Kersting (Pecirka, F.) 626. — thermochemische Untersuchung über die Chlorverbb. dess. (Thomsen, J.) 110. — Wiedergewinnung aus organischen Jodrückständen (Gladstone und Tribe) 458. 673.
- Jodkalium, käufliches, Gehaltsbestimm. (Lenz, W.) 629. — volumetrische Bestimm. (Carles, H.) 249.
- Jodopurpleorhodiumsalsze (Jörgensen, S. M.) 502.
- Jodsäure, Nachw. (Longi, A.) 422.
- Jodsalicylsäure (Miller) 758.
- Jodstickstoff, Verh. im Lichte (Guyard, A.) 673. — Zusammensetzung und Eigenschaft (Guyard, A.) 673.
- Jodwasserstoff, Bestimm. neben Schwefelwasserstoff (Topsoß, H.) 197. — Nachw. (Longi, A.) 422.
- Jodwismutjodkalium als Reagens auf Alkaloide (Mangini) 722.
- Johannisbeeren, Reifestudien (Amthor, C.) 507. — Untersuchung des Saftes (Kayser, R.) 714.
- Jute, Bleichen (Scheuer, A.) 15.
- Kälte, Erzeugung (Cailletet, L.) 817.
- Kältemischung, neue (Moritz, E.) 95.
- Kaffee, physiologische Wirkung (Fort, J. A., und Guimaraes) 564. 565.
- Kainit, Gewinn, und Verarbeitung (Precht, H.) 751. — Verarbeitung (Precht, H.) 752.
- Kakaobutter, Zusammensetzung (Traub, M. C.) 282.
- Kali, Bestimm. bei Gegenwart von Phosphor- und Borsäure (Kunde, M., und Tenthorn, G.) 266.
- Kalifabrikation, Verdampfung der Mutterlaugen (Wüstenhagen, L.) 512.
- Kalisalsze, Staßfurter, Gewinn, und Verarbeitung (Precht, H.) 750.
- Kalisalszfabrikation, Staßfurter (Frank) 574.
- Kalium, Einw. von Chlor (Cowper, C. R.) 213. — physikalische Eigenschaften (Hagen, E.) 129.
- Kaliumbromat, Prüfung (Vulpus, G.) 276.
- Kaliumbromid, Prüfung auf Chlor (Biel, J.) 197.
- Kaliumbromidorthophosphat (Schulten, A. de) 290.
- Kaliumcarbonat, Darst. (Engel, Ch. R.) 63. — Verh. zu Kohlenstoff (Berthelot) 170. — Verh. zu Schwefel (Berthelot) 170. — Verh. zu schwefliger Säure (Berthelot) 170.
- Kaliumchlorat, physiol. Wirkung (v. Mering) 809.
- Kaliumdichromat, volumetrische Bestimm. (Diehl, W.) 6. — Wirkung auf organische Substanzen bei Gegenwart von Halogenen (Godefroy) 658.
- Kaliumfluoride, Bildungswärme (Güntz) 583.
- Kaliumiridiumsulfat (Lecoq de Boisbaudran) 458.
- Kaliumjodid, Einw. von konzentrierter Schwefelsäure (Jackson, H.) 470. 585.
- Kaliummangansulfat (Gorgeu, A.) 171.
- Kaliumnitrat, Einwirkung auf den Anbau der Kartoffel (Dehérain, P. P.) 809.
- Kaliumpermanganat, als Titerflüssigkeit (Freiherr v. Jüptner, H.) 700. — Titerstellung durch Eisendraht (Blodget-Britton) 722.
- Kaliumpermanganatlösung, schwarze Flaschen dafür (Simand, F.) 736.
- Kaliumpolysulfid, Verh. zu Kohlensäure (Berthelot) 171. — thermische Untersuchung (Berthelot) 147.
- Kaliumstannat (Ditte, A.) 291.

- Kaliumsulfat, Verh. gegen Kohlenoxyd (Berthelot) 170. — Verh. zu Kohleensäure (Berthelot) 170. — Verh. zu Schwefel (Berthelot) 170. — Verh. gegen schweflige Säure (Berthelot) 170.
- Kaliumsulfid, thermische Untersuchung (Berthelot) 146. — Verh. zu Kohleensäure (Berthelot) 170.
- Kaliumtitanofluorid, acidimetrische Bestimm. (Stolba, Fr.) 199.
- Kalkphosphatglas (Sidot) 825.
- Kalkstein, Härten (Kessler, L.) 470.
- Kalksteine, Zusammensetzung (Pfaff, F.) 25.
- Kanalgarie (Fischer, F.) 274.
- Kapillaritätskonstanten der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt (Schiff, R.) 99.
- Kartoffel, Düngung mit Salpeter (Dehérai, P. P.) 809.
- Kartoffeln, Oxalsäuregehalt (Siewert, M.) 335.
- Katechu gegen Kesselstein (Hiller, J. G.) 825.
- Kautschuk, fossiles (Nawratil, A.) 568.
- Kesselstein, Verhütung durch Katechu (Hiller, J. G.) 825.
- Ketone, Einw. von Aldehyden (Claisen, L.) 488. — Einw. von Säureanhydriden (Franchimont, A. P. N.) 90. — der aromatischen Reihe (Staedel, W.) 533. — Kondensationsprodd. (Ponder, A. C.) 818.
- Kiesel, Dichtigkeit und chemische Verwandtschaft (Müller-Erbach) 457.
- Kieselfluormangan (Stolba, Fr.) 292.
- Kieselguhrdynamit (Trauzl) 395.
- Kieselsäure, Rolle ders. bei der Vegetation des Mais (Jodin, V.) 619. — Verb. mit der Phosphorsäure (Hautefeuille, P., und Margottet, J.) 379.
- Kieserit, Gewinn. und Verarbeitung (Precht, H.) 751.
- Kirschen, Reifestudien (Amthor, C.) 507. — Untersuchung des Saftes (Kayser, R.) 714.
- Kitt, säurebeständiger (Flemming, H.) 254.
- Kleberschicht von Roggenkörnern, Vork. eines blaufärbten Zelleninhaltes (Egger, E.) 618.
- Kloakengase (Fischer, F.) 274.
- Knallquecksilber (Trauzl) 395. — zur Kenntnis dess. (Ehrenberg) 503.
- Knochen, Analyse (Weiske, H.) 554. — Weißfärbung (Puscher, C.) 624.
- Knochenkohle, Bestimm. der Phosphorsäure (Stelling, A.) 250.
- Kobalt, Trennung von Nickel (Vortmann, G.) 391. — Trennung von Nickel und Zink (Carter, O. C. S.) 459.
- Kobaltammoniakverbb., neue (Maquenne) 213.
- Kobaltoxyd, Verh. zu Schwefelammonium (Buchner, G.) 279.
- Kobaltstannat (Ditte, A.) 291.
- Kobaltsulfat, Einw. von Chlorwasserstoff (Henagen, C.) 677.
- Kohle, Elektrizitätsentwicklung durch Oxydation in der Kälte (Bartoli, A., und Papasogli, G.) 148. — Verbrennung bei hoher Temperatur (Ledebur) 253. — Verh. zu Gasen (Boehm, J.) 710.
- Kohlenoxyd, Bildung bei der Verbrennung von Kohle (Ledebur) 253. — Dauer der spektralanalytischen Reaktion (Wolf, C. H.) 279. — Einw. von Luft und feuchtem Phosphor (Remsen und Keiser) 465. — Einw. auf Wasserdampf (Maquenne, L.) 379. — Einw. elektrischer Funken (Berthelot) 169. — im Boden (Welitschkowsky, D.) 811. — Kondensation (Wroblewski, S., und Olzewski, K.) 806. — Nachweis, Giftigkeit, Vorkommen in Wohnräumen (Gruber, M.) 809. — spektral-analytische Reaktion (Salfeld, F.) 250. — spezifische Wärme bei hohen Temperaturen (Vieille) 374. — Umwandlung in Kohleensäure durch aktiven (nascierenden) Sauerstoff (Leeds, A. R.) 585. — Verh. gegen Kaliumsulfat (Berthelot) 170. — Verh. zu schwefliger Säure (Berthelot) 169. — Verflüssigung (Wroblewski, S. von, und Olzewsky, K.) 803.
- Kohlenoxydbildung, Bedingungen (Ledebur, A.) 253.
- Kohlenoxydblut, Verh. zu Schwefelwasserstoff (Salkowski, E.) 552.
- Kohlensäure, antiseptische Eigenschaften (Kolbe, H.) 8. 547. — Bestimm. (Sondén, K.) 773. — Bestimm. in der Luft (Müntz, A., und Aubin, E.) 545. — Bestimm. in der Zimmerluft (Wolpert) 831. — Bildung bei der Verbrennung von Kohle (Ledebur) 253. — Darst. (Hoogewerf, S., und Van Dorp, W. A.) 196. — Demonstration der Zusammensetzung ders. als Vorlesungsversuch (Franchimont, A. P. N.) 209. — direkte Bestimm. bei Gegenwart von Sulfiden, Sulfiden und Thiosulfaten der Alkalien (Hönig, M., und Zatzek, A.) 701. — Einw. auf Zuckerkalk (Loiseau, D.) 818. — flüssige, Anwendung (Kunheim & Co.) 671. — Gleichvolumigkeit mit dem bei ihrer Bildung verbrauchten Sauerstoff als Vorlesungsversuch (Hofmann, A. W.) 363. — Verh. zu Kaliumpolysulfid (Berthelot) 171. — Verh. zu Kaliumsulfat (Berthelot) 170. — Verh. zu Schwefel (Berthelot) 169. — volumetrische Bestimm. der darin enthaltenen Luft (Sohnke, J.) 354.
- Kohlensäureäther, phenylierte und deren Überführung in Salicylsäure (Hentschel, W.) 178.
- Kohlensäurebildung (Ledebur, A.) 253.
- Kohlensäurehydrat (Ballo, M.) 129.
- Kohlensäure und kaustische Alkalien, Fabrikation (Grüneberg, G., und Vorster, J.) 556.
- Kohlenstaub, Wirkung bei Wetterexplosionen (Aguillon) 12.
- Kohlenstoff, Bestimm. in Eisen und Stahl 771. (Jüptner, H. v.) 778. — Bestimm. in Stahl und Roheisen (Starr, H. F.) 28. — Dichtigkeit und chemische Verwandtschaft (Müller-Erbach) 457. — Nachw. kleiner Mengen in Eisen und Stahl (Stead, J. E.) 629. — Untersuchung über die Affinitätsgrößen (Geuther, A.) 481. — Verbindungs-

- wärme mit Sauerstoff (Boillot, A.) 657.  
 — Verh. zu Kaliumcarbonat (Berthelot) 170. — Verh. zu schwefeliger Säure (Berthelot) 169. — Zustand im Stahl (Abel und Deering) 637.
- Kohlenstofftetrabromid, Bildung bei der Fabrikation des Broms (Dyson, S.) 117.
- Kohlenstofftetrachlorid, Bildungswärme (Thomsen) J.) 110.
- Kohlenstoffverbindungen, bromierte (Dyson, S.) 117. 329.
- Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{20}$  aus Campher (Armstrong, H. E.) 609.
- Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{20}$  (?) flüssig (Dafert, F. W.) 599.
- Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{20}$  aus Allyldimethylcarbinol (Nikolsky und Saytzeff) 483.
- Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$  aus Allyldipropylcarbinol (Reformatzky, S.) 483.
- Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{14}$  aus Campher (Armstrong, H. E.) 609.
- Kohlenwasserstoffe, Additionsprodukte mit Nitroderivaten (Hepp, P.) 52. — der Acetylenreihe, Einw. auf Mercurisalze (Kutscherow, M. G.) 23. — des kaukasischen Petroleums, Chlorierung (Markownikoff, V., und Ogloblin, V.) 228. — der Sumpfgasreihe (Lachowicz, Br.) 740. — des Torfes (Durin, E.) 574. — Umwandlung in die entsprechenden Aldehyde durch Chlorobromsäure (Etard, A.) 744.
- Koks, die in demselben eingeschlossenen Gase (Storer und Lewis) 638.
- Kollodiumwolle, Darst. (Katschinsky, F. A.) 9.
- Kolophonium, Destillationsprodukte (Renard, A.) 72.
- Komenaminsäure, Bildung (Ost, H.) 265.
- Konservierungssalze (Himly) 733.
- Kopien, Darst. nach Zeichnungen (Wild, A. J. T.) 288.
- Kopieren von Drucksachen (Mikowetz, H., & Co.) 575.
- Krapp, Farbstoffe dess. (Würtz, Ad.) 300.
- Kreatine, Verbb. aus der Gruppe ders. (Duvillier, E.) 518.
- Kremometer (Becke, W. von der) 29.
- Kresol, Einw. von Chlorochromsäure (Etard, A.) 745. — Einw. von Phosphortrisulfid (Geuther) 756.
- Kresoläthyläther (Staedel, W.) 520.
- Kresolbenzyläther (Staedel, W.) 520.
- Kresorein (Knecht, E.) 54.
- Kritisch-chemische Gänge (Kolbe, H.) 529. 788.
- Kritischer Punkt der kondensierbaren Gase (Jamin, J.) 449. (Ramsay, W.) 577.
- Krystallanalyse (Lehmann, O.) 708.
- Krystallisation der Körper unter hohem Druck (Jannetaz, E., Neel u. Clermont) 580.
- Kühlapparat, Liebig'scher, eine Modifikation (Shenstone, W. A.) 161. 927.
- Kühlapparate, Neuerungen (Simand, F.) 778.
- Kuhmilch, Eiweißkörper ders. (Schmidt-Mülheim) 246. — stickstoffhaltige Körper und Cholesterin darin (Schmidt-Mülheim) 558.
- Kupfer, basische Sulfate (Pickering, Sp. U.) 380. 588. — Bestimm. in Erzen auf nassem Weg (Randoll) 93. — galvan. Gewinn. (Rösing, B.) 807. — Härten (Everitt) 92. — käufliches, spezifisches Gewicht (Watson, D.) 588. — Trennung von Zink durch Schwefelwasserstoff (Berglund, E.) 332.
- Kupfererz von Neuschottland (Griffiths, A. B.) 390.
- Kupferlegierungen (Beyer, E.) 504.
- Kupferoxydhydrat (Löwe, J.) 504. — Einw. auf einige Zuckerarten (Habermann, J., und Hönig, M.) 867.
- Kupferstannat (Ditte, A.) 291.
- Kupferstickstoffjodid (Guyard, A.) 675.
- Kupfersulfat, basisches (Habermann, J.) 678.
- Kupfersulfid, Löslichkeit in alkalischen Sulfomolybdaten (Debray) 504.
- Kyanäthrin und daraus hervorgehende neue Basen (Meyer, E. v.) 51.
- Kyanmethin, zur Kenntnis dess. (Meyer, E. v.) 343.
- Kynurensäure, empfindliche Reaktion (Jaffe, M.) 632. — Oxydation (Kretschy, M.) 308.
- Kynurin, Oxydation (Kretschy, M.) 308.
- Kynursäure, Bildung (Kretschy, M.) 308.
- Labferment, Vorkommen und Verh. (Baginsky, A.) 549.
- Lack, verschiedenfarbiger, für Weißblech 412.
- Lackindustrie, japanische (Quin, J. J.) 254. 270.
- Laktobutyrometer (Becke, W. von der) 29.
- Laktodensimeter (Becke, W. von der) 29.
- Lampe, langflammiige, Bunsen'sche (Ramsay, W.) 770.
- Lanolin, eine Verb. von Wollfett und Wasser (Braun, O.) 668.
- Lanthan, Bestimm. (Stolba, Fr.) 313.
- Laserol (Külz, R.) 266.
- Laserpitin (Külz, R.) 266.
- Lauro, Isomeres dess. (Renard, A.) 599.
- Leber, Eisengehalt in einem Fall von Leukämie (Bemmelen, J. M. van) 642.
- Lecithin, Synthese (Hundeshagen, Fr.) 699.
- Leder, künstliches, aus Lederfasern (Cohn und Wollheim) 30.
- Ledumcampher, sogenannter, Zusammens. (Hjelt, E., und Collan, U.) 25.
- Legumin, Verh. zu Salzlösungen (Ritthausen, H.) 184.
- Leidenfrost'scher Versuch, umgekehrter, als Vorlesungsversuch (Hofmann, A. W.) 364.
- Leim, Bestimm. der Klebkraft (Weidenbusch) 576.
- Leinsamen, Eigenschaften (Langlebert) 521.
- Leistungsfähigkeit des Menschen (Cham-mont, F. S. B.) 826.
- Lepidin (Hoogewerff, S., und Van Dorp, W. A.) 310. — Farbstoffe daraus (Hoogewerff und Van Dorp) 434.
- Lepidine, Chloroplatinate ders. (Koninck, O. de) 724.



- Leuchtgas, Bestimm. des Schwefels (Poleck, Th.) 423. — Bestimm. des Schwefelwasserstoffs (Hallock, H. P.) 248. — Darst. aus Schiefer (Gminder, W.) 64. — Fabrikation (Parker, J. F.) 752. — im Boden (Weltschkowsky, D.) 811. — Untersuchung und Verwendung dess. zum Treiben von Maschinen (Fischer, F.) 646. — Vergiftung der Menschen damit, infolge von Röhrenbrüchen auf der Straße (v. Pettenkofer) 716. — Verwendung zur Entwicklung von Wärme (Fischer, F.) 722.
- Leucin, optisches Drehungsvermögen (Mauthner, J.) 486. — salzsaures, Vorkommen im Magensaft (Ewald) 246.
- Lichtdruckverfahren, neues (Siepmann, O., und Pustet, O.) 46. 177.
- Lignose, Konstitution (Cross, C. F., und Bevan, E. J.) 177.
- Liskeardit (Flight, W.) 193. 390.
- Lithionhydrat, Verh. zu Chlor (Kraut, K.) 2.
- Lösung, Natur ders. (Goodwin, W. L.) 107.
- Lösungen, übersättigte (Lehmann, O.) 705. — wässrige, Raumveränderungen bei der Neutralisation (Müller-Erbach, W.) 740.
- Lösungsmittel, allgemeines Gesetz über das Erstarren ders. (Cahours, Berthelot und Debray) 746.
- Lophin, Konstitution dess. (Japp, Fr. R., und Armstrong, H. E.) 55. 181. — Struktur, (Bahrman, A.) 387.
- Luft, als sanitäres Agens (Smith, A.) 811. — Apparat zum Reinigen und Erfrischen (Garlandat) 93. — Bestimm. der Kohlensäure (Müntz, A., und Aubin, E.) 545. — in Wohnzimmern, Bestimm. der Kohlensäure 832. — petroleumhaltige, physiologische Wirkung (Poincaré) 716.
- Luftbäder (Meyer, L.) 769.
- Luftkalorimeter (Hesekhus, N. A.) 34.
- Luftpilze (Emmerich, R.) 809.
- Luftpumpe, Töppler'sche (Karavodin, V. V.) 806.
- Lupinen, Gift ders. (Arnold, C.) 542.
- Lupinin, Verh. zu wasserentziehenden Agenzien (Baumert, G.) 65.
- Lupinotoxin (Arnold, C.) 542.
- Lustrefarben, Darst. mittels Carbonsäure (Kayser, R.) 391.
- Lutidin, Einw. auf Alkyljodide (Koninck, O. de) 725.
- Lutidine, Chloroplatinate ders. (Koninck, O. de) 724. — des rohen Chinolins (Koninck, O. de) 215.
- Lycocotonin, Nachw. (Mandelin, K. F.) 460.
- Magensaft, Vorhandensein freier Salzsäure (Seemann, H.) 441. — Vorkommen von salzsaurem Leucin (Ewald) 246.
- Magenverdauung, künstliche, Einfluß des Eisenoxydhydrates und des Eisenoxydsalze (Bubnow, N. A.) 563.
- Magnesia, Bestimm. (Brookmann, K.) 198. — (Ulbricht, R.) 424. — Darst. aus calciniertem Dolomit (Closson, J. B. M.) 48.
- Magnesium, platinisiertes, als Reduktionsmittel (Ballo, M.) 592.
- Magnesiumphosphat, Zers. durch Kaliumsulfat (Grandean, H.) 2.
- Mais, Chemische Untersuchungen in den verschiedenen Vegetationsperioden (Leplay, H.) 73. 186. — Rolle der Kieselsäure bei der Vegetation dess. (Jodin, V.) 619.
- Maisstärkefabrikation (Wagner, L.) 823.
- Majoranöl (Beilstein, F., und Wiegand, E.) 184.
- Maleinsäure, Atherifikation (Schwab, L. C.) 419.
- Malonsäure, Einw. von Aldehyden (Claisen, L.) 488. (Kommenos, T.) 491. — Einw. von Benzaldehyd (Claisen, L., und Crismer, L.) 490. — Verh. gegen Methylal, Chloral und Dichloressigsäure (Thompson, C. M.) 491.
- Malonsäureäther, Einw. von Benzaldehyd (Claisen, L., und Crismer, L.) 490.
- Maltose (Herzfeld) 755.
- Mangan, Atomgewicht (Dewar, J., und Scott, A.) 262. — Auftreten an der Oberfläche der Gesteine (Boussingault) 194. — Bestimm. im Spiegeleisen (Stone, G. C.) 761. — Kenntnis der Oxyde dess. (Christensen, O. T.) 502. — Nachweis im käuflichen Zink durch Elektrolyse (Guyard, A.) 702. — volumetrische Bestimm. in Eisen und Stahl (Schöffel, R., und Donath, E.) 332. — in den dolomitischen Gesteinen (Dieulaufait) 131. — Physiologische Eigenschaften (Bourquelot, Em.) 809.
- Manganborat (Thomas, N. V.) 471.
- Mangankieselfluorid (Stolba, Fr.) 292.
- Manganoxyd, Einw. auf Ammoniumchlorid (Divers, E.) 99. — Verh. zu Schwefelammonium (Buchner, G.) 279.
- Manganoxydul, Verh. zu Schwefelammonium (Buchner, G.) 279.
- Mangansulfat, Verbb. mit den alkalischen Sulfiten (Gorgeu, A.) 171. — Wassergehalt, Zers. (Gorgeu, A.) 171.
- Mangansuperoxyd, Bildung (Berthelot) 131. — volumetrische Bestimm. (Harvey, J. W. Ch.) 199. (Diehl, W.) 6.
- Mannid (Geuther, A.) 741.
- Mannit, Gegenwart in der Ananas (Lindet, L.) 595. — neuer Abkömmling (Geuther, A.) 741. — Vorkommen im normalen Hundeharn (Jaffe, M.) 554. — zweites Anhydrid dess. (Fauconnier, A.) 23.
- Maßanalyse, Apparat (Kohlmann, B.) 771. — in der Pharmakopöe (Reichardt, E.) 196.
- Meconaminsäure (Mennel, E.) 150.
- Meconin, Nachw. (Mandelin, K. F.) 460.
- Meersaline Giraud in Südfrankreich (Lunge, G.) 731.
- Mehl, Untersuchung über dass. (Balland) 698. 746. — Veränderungen beim Aufbewahren (Balland) 644.
- Meionit, Darst. (Bourgeois, L.) 721.
- Mekonsäure, stickstoffhaltige Derivate (Ost, H.) 265. 347. — und Derivate (Mennel, E.) 149.

- Melanine, Genese (Krukenberg, C. Fr. W.) 809.
- Melasseenzuckerung mittels Kalk und Alkohol (Degener) 638.
- Melasseschlempe, Vergasung (Ernst, E.) 63.
- Melassezucker, Krystallisationsverhältnisse (Schaaf, W.) 662.
- Mellith, Darst. (Bourgeois, L.) 721.
- Mennige, Darst. (Lewis, G. T.) 557. — volumetrische Bestimm. (Diehl, W.) 6.
- Menthylchlorid (Arth, G.) 665.
- Mercurisalze, Einw. von Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe (Kutscherow, M. G.) 23.
- Mesitone (Claisen, L.) 489.
- Mesitylen, Bildung (Varenne, E.) 755. — Einw. von Chlorochromsäure (Etard, A.) 745. — Verh. gegen Chlor, Brom, Natriumacetat etc. (Robinet, G.) 215.
- Mesitylenglycerin (Colson, A.) 663.
- Mesitylenglykol (Robinet und Colson) 519.
- Mesityloxyd, Einw. von Aldehyden (Franchimont, A. P. N.) 90.
- Mesitylsulfid, Bildung (Spring, W.) 608.
- Mesorcin (Knecht, E.) 54.
- Messing, Herstellung eines goldfarbenen oder grünen Lusterüberzuges (Puscher, C.) 637.
- Metalle, Einw. von Chlor (Cowper, C. R.) 329. — Molekularstruktur und Leitungsfähigkeit (Kalischer) 252. — wertvolle, Gewinn. durch Elektrolyse (Blas und Miest) 287.
- Metallsalze, Giftigkeit (Blake, J.) 246.
- Metanitrile, zur Geschichte ders. (Staedel, W.) 184.
- Metasulfite, thermische Untersuchung (Berthelot) 162.
- Metawolframsäure Salze (Knorre, G. v.) 331.
- Meteorstaub (Tacchini; Maccagno) 390.
- Methämoglobin (Henninger, A.) 188. — krystallinisches (Hüfner, G., und Otto, J.) 553. — Sauerstoffgehalt (Hüfner, G., und Külz, R.) 552.
- Methylacetessigäther, Einw. von Salpetersäure (Chancel, G.) 485.
- Methyläthyläthylenoxyd, Verh. zu Wasser (Eltekoff, A.) 229.
- Methyläthylakrolein (Lieben und Zeisel) 293.
- $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Äthylakrolein, Bildung (Lieben und Zeisel) 294.
- Methyläthylakrylsäure, Bildung (Lieben und Zeisel) 294.
- Methylalkohol, Zersetzung durch das elektrische Effluvium (Maquenne) 593.
- Methylamido- $\alpha$ -Caprocyamidin (Duvillier, E.) 518.
- Methylbiguanid (Reibenschuh, A. F.) 598.
- Methylbiguanidkupfer (Reibenschuh, A. F.) 598.
- Methyl- $\beta$ -Butylcarbinol (Wislicenus) 754.
- Methyl- $\beta$ -Butylketon, Derivate (Wislicenus) 753.
- Methylchinolin (Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning) 435.
- Methylchinolinsäure (Hoogewerff und van Dorp) 311.
- Methyldiäthylmethan (Wislicenus) 754.
- Methylenchlorid, Pharmakologische Untersuchung (Regnauld, J., u. Villejeau, E.) 567.
- $\beta$ -Methylglutarsäure, Bildung (Kommenos, T.) 491.
- Methylglyoxalin (Wallach, O.) 40.
- Methylirisin (Hoogewerff und van Dorp) 485.
- Methylkrotonsäure aus Laserpitin (Külz, R.) 266.
- Methylmonocarbopyridinsäure (Hoogewerff und van Dorp) 311.
- Methylnormalpropyläthylenoxyd, Verh. zu Wasser (Eltekoff, A.) 229.
- Methylphenylacetoxim (Janny, A.) 137.
- Methylpikramid (Van Romburgh, P.) 689.
- Methylpropylketon, Bildung (Lieben und Zeisel) 293. 294.
- Methylpseudobutylacetoxim (Janny, A.) 137.
- Methylsulfonsäure (Nithack) 486.
- Methyltropin (Merling, G.) 434.
- Methyltropingoldchlorid (Merling, G.) 434.
- Methyltropinjodid (Merling, G.) 434.
- Methyltropinmethyljodid (Merling, G.) 434.
- Methyltropinplatinchlorid (Merling, G.) 434.
- Mikrochemische Reaktionsmethoden im Dienste der technischen Mikroskopie (Tschirch, A.) 196.
- Milch, Analyse (Skalweit, J.) 634. — Aufnahme mittels Natron (Mayer, A.) 716. — Bestimm. des Fettgehaltes (Emmerich, R.) 461. — Bestimm. der Salicylsäure (Rémont, A.) 200. — Bestimm. der Trockensubstanz (Schmidt-Mülheim) 632. — Beziehungen zwischen dem spezifischen Gewichte und dem Trockensubstanz- und Fettgehalte (Vieth, P.) 716. — Caseinbildung (Schmidt-Mülheim) 245. — Eiweißkörper darin (Liebermann, L.) 425. — maßanalytische Bestimm. des Fettgehaltes (Liebermann, L.) 632. — Nachw. von Benzoesäure und Borsäure (Meissel, E.) 199. — Nachw. von Soda (Bachmeyer, W.) 200. — Nachw. des Zusatzes kleiner Mengen von Wasser (Uffelmann, J.) 726. — Phosphorsäureverbb. ders. (Baginsky, A.) 506. — physikalische Eigenschaft (Recknagel, G.) 716. — Prüfung, Vergleichung verschiedener Methoden (Becke, W. von der) 29.
- Milchsäure, Bestimm. (Palm, R.) 425.
- Mineralien, mechanische Scheidung (Pebal, L.) 196. — aus Nordcarolina (Hidden, W. E.) 25.
- Mineralöle, Darst. aus Schiefer (Gminder, W.) 64.
- Mineralquelle des neuen Solbades zu Melle (Thörner, W.) 217.
- Mineralwässer, schwefelhaltige, Ursprung des Arsens und Lithiums (Schlagdenhauffen, F. R.) 77. — v. Baréges, Gegenwart von Arsen (Schlagdenhauffen, F. R.) 194. — von Contrexeville und Schinznach, Vorkommen von Lithion, Strontian und Borsäure (Dieulaufait) 194. — der eisenhaltigen Quelle von Rosenau (Kalecsinsky, A.) 569. — der Kronenquelle zu Salzbrunn (Poleck, Th.) 194. — von Heucheloup (Lefort, J.) 569.

- Mineralwasserfabrikation, Benutzung von Aragonit (Mönch, C.) 176.  
 Mischkrystalle (Lehmann, O.) 705.  
 Mischung von Säuren, Alkohol und Salzlösungen (Wrampelmeier, Th. J.) 223; (Lenz) 453.  
 Molekularverbindungen, Konstitution (Pickering, S. U.) 130. 402.  
 Molekularvolume flüssiger Substanzen (Schiff, R.) 738. — von Salzlösungen (Nicol) 786.  
 Molekularwärme von Lösungen (Wiedemann, E.) 376.  
 Molkenbrot (Müller, A.) 282.  
 Molybdän, Fluoride und Oxyfluoride (Mauro, F., und Panebianco, R.) 22.  
 Monamide, Unterscheidung von Diamiden (Gal, H.) 421.  
 Monochlordibromresorcinchlorbrom (Benedikt, R.) 345.  
 Morphin, Nachw. (Palm, R.) 425; (Mandelin, K. F.) 461; (Mangini) 722. — Oxydation (Barth, L., und Weidel, H.) 695. — Reinigung bei gerichtlicher Untersuchung (Scheibe, E.) 332.  
 Munjistin im Krapp (Wurtz, Ad.) 303.  
 Muskeln, Kontraktion ders. (Danilevsky, A.) 507.  
 Mutterkorn, chemischer Charakter des violetten Farbstoffes (Palm, R.) 632. — medizinische Bedeutung und wirksame Bestandteile (Podwissotzky, V.) 644.  
 Muttermilch, quantitative Analyse (Pfeiffer, E.) 201.  
 Nahrung der Japaner (Scheube, R.) 564. — des Menschen (Chammont, F. S. B.) 826.  
 Nahrungsmittel, zinnhaltige (Ungar, E., und Bodländer, G.) 810.  
 Nahrungsmittelchemie, Vorträge 784.  
 Nahrungsmittelchemiker (Sell) 731.  
 Naphthalin, Bromderivate (Meldola, R.) 61. 148. — krystallinische Molekularverbb. mit Antimontrichlorid (Smith, G. W., und Davis, G. W.) 61. — Nitroderivate (Merz, V., und Weith, W.) 61.  
 Naphtalinsäure, Stearinsäuregemenge, Erstarrungspunkt (Courtonne, H.) 4.  
 $\alpha$ -Naphtenyldiphenyldiamin (Boessneck, P.) 820.  
 Naphtochinolin (Skraup und Cobenzl) 609.  
 Naphtolbenzyläther (Staedel, W.) 520.  
 Naphtolmethyläther (Staedel, W.) 520.  
 $\beta$ -Naphtolsulfosäure, Darst. (Badische Anilin- und Sodafabrik) 265.  
 $\alpha$ -Naphtoyleyanid und Derivate (Boessneck, P.) 149.  
 $\alpha$ -Naphtylacetonitril (Boessneck, P.) 820.  
 $\alpha$ -Naphtylacetylchlorid (Boessneck, P.) 820.  
 $\alpha$ -Naphtyläthenyldiphenylamidin (Boessneck, P.) 820.  
 $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure, Darst. (Badische Anilin- und Sodafabrik) 265.  
 $\alpha$ -Naphtyllessigsäure (Boessneck, P.) 820.  
 $\alpha$ -Naphtylglykolsäure (Boessneck, P.) 820.  
 $\alpha$ -Naphtylmethenyldiphenyldiamin (Boessneck, P.) 820.  
 $\alpha$ -Naphtoesäure (Boessneck, P.) 820.  
 $\alpha$ -Naphtoyleyanid (Boessneck, P.) 820.  
 Narcein, Nachw. (Mandelin, K. F.) 460; (Mangini) 722.  
 Narcotin, Nachw. (Palm, R.) 425; (Mandelin, R. F.) 460.  
 Natrium, Einw. von Chlor (Cowper, C. R.) 215. — physikalische Eigenschaften (Hagen, E.) 129.  
 Natriumacetat, Einw. von Kohlenoxydgas und Natriumisoamylat (Poetsch) 483.  
 Natriumalkoholate (De Forcrand) 580.  
 Natriumbromid, Prüfung auf Chlor (Biel, J.) 197.  
 Natriumbromidorthophosphat (de Schulten, A.) 290.  
 Natriumchlorid, Elektrolyse (Naudin und Bidet) 635.  
 Natriumdibromsuccinat, symmetrisches Einw. von Natriumäthylat (Mulder, E., und Hamburger, H. J.) 135.  
 Natriumisoamylat, Einw. von Kohlenoxydgas und Natriumacetat (Poetsch) 483.  
 Natriummalonsäureester, Einw. von Chloroform (Conrad, M., und Guthzeit, M.) 135.  
 Natriummangansulfid (Gorgeu, A.) 171.  
 Natriumnitrat, Einfluß auf den Anbau der Kartoffel (Dehérain, P. T.) 809.  
 Natriumsulfid, Fabrikation (Weldon, W.) 201.  
 Natron, Bestimm. bei Gegenwart von Phosphor- und Borsäure (Kunde, M., und Tenthorn, G.) 266.  
 Nelkenöl, verfälschtes (Beckurts, H.) 646.  
 Neriodorein 560.  
 Nerven, Leitungsfähigkeit (Mulder, E.) 530.  
 Nickel, Atomgewicht (Banbigny, H.) 821. — Trennung von Kobalt (Vortmann, G.) 391. — Trennung von Kobalt und Zink (Carter, O. C. S.) 459.  
 Nickelchlorid, antiseptische Wirkung (Schulz, H.) 566.  
 Nicketextraktionsverfahren (Prat, J. S., und Laroche, J. P.) 670.  
 Nickeloxyd, Verh. zu Schwefelammonium (Buchner, G.) 279.  
 Nickelstannat (Ditte, A.) 291.  
 Nickelsulfat, Einw. von Chlorwasserstoff (Heusgen, C.) 677.  
 Nicotiana grandiflora, Wachstum (Reynolds, J. E.) 74.  
 Nicotidin (Skraup und Vortmann) 610.  
 Nicotin, Bestimm. in Tabaken (Kissling, R.) 425. — Nachw. (Mandelin, K. F.) 460. — Nachweis (Mangini) 723. — optisches Drehungsvermögen einiger Salze dess. (Schwebel, P.) 184.  
 Nitransäure (Nietzki, R.) 54.  
 Nitrate, Reduktion durch Fermente (Springer, A.) 548. — Umw. in Nitrite (Gayon, U., und Dupetit, G.) 73.  
 Nitrifikation (Springer, A.) 548.  
 Nitroamidophenylmerkaptan (Mylius, Fr.) 819.  
 Nitroamidothioanisol (Mylius, Fr.) 820.

- Nitrobenzylcyanid, Diazoderivate dess. (Perkin, W. H.) 181. 344.  
 o-Nitrobenzylidenacetone (Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brünig) 495.  
 Nitrocuminsäure (Widman, O.) 25.  
 Nitrodiäthylanilin (Lippmann, E., und Fleissner, F.) 681.  
 Nitrodibromdiphenyl (Lellmann, E.) 178.  
 Nitrodimethylamin (Franchimont, A. P. N.) 681.  
 Nitroglycerin (Trauzl) 395. — Zurückbildung in Glycerin (Bloxam, C. L.) 293.  
 Nitrokresol (Knecht, E.) 54.  
 Nitrokresole (Staedel, W.) 520.  
 Nitrokresolmethyläther (Knecht, E.) 54.  
 Nitromesitol (Knecht, E.) 54.  
 o-Nitrometamethylbenzaldehyd aus m-Methylbenzaldehyd (Farbwerke, etc.) 557.  
 Nitromethenylamidophenylmerkaptan (Mylius, Fr.) 819.  
 Nitrometoxylbenzaldehyde, isomere (Tiemann, F., und Ludwig, R.) 181.  
 Nitroxylpropylbenzoesäure (Widman, O.) 25.  
 Nitroparanormalpropylbenzoesäure (Körner, H.) 408.  
 Nitrophenanthronchinon (Lachowicz, Br.) 761.  
 Nitrophenetol, Darst. (Kolbe, H.; Kauder) 521.  
 Nitrophenole, Äthyläther (Wagner, E.) 264.  
 o-Nitrophenylpropionsäure, physiologisches Verhalten (Hoppe-Seyler, G.) 561.  
 Nitropropenylbenzoesäure (Widman, O.) 25.  
 Nitroresorcinsulfosäure (Hazura, K.) 602.  
 Nitrosaccharose (Elliot, A. H.) 42.  
 Nitrosoacetophenonnitranilid (Möhlman, R.) 25.  
 Nitrosocyanide (Pavel, O.) 116.  
 Nitrosodialkylaniline, Perjodide ders. (Dafert, F. W.) 663.  
 Nitrosoketone (Treadwell, F. P., und Westenberg, B.) 137.  
 Nitrosokörper, Konstitution (Meyer, V., und Ceresole, M.) 133.  
 Nitrosomethylbenzolverbindungen (Gabriel, S.) 178.  
 Nitrosoresorcin (Févre, A.) 385.  
 Nitrosotropigenin (Merling, G.) 434.  
 Nitrosulfide (Pavel, O.) 116.  
 m-Nitro-p-Toluidin, Oxalsäurederivate (Hinsberg, C.) 183.  
 Nomenklatur komplizierter Azoverbb. (Wallach, O.) 107.  
 Normalcyanursäure, Eigenschaften (Mulder, E.) 792.  
 p-Normaldiisopropylbenzol (Körner, H.) 408.  
 Nuclein, Bestimm. (Kossel) 440.  
 Nupharin, Nachw. (Mandelin, K. F.) 460.  
 Nutzwasser, Beschaffenheit (Wolfhügel, G.) 446.  
 Obstwein, Bereitung (Nessler, J.) 573.  
 Octolacton, neues (Young, S.) 402.  
 Öl, Untersuchung auf freie Fettsäuren (Krechel, G.) 652.  
 Öle, ätherische (Beilstein, F., und Wiegand, E.) 184. — ätherische, gefärbte (Hock, C.) 205. — Einfluß gewisser Metalle (Livache, A.) 202.  
 Ölsäure, fabrikmäßige Umw. in Palmitinsäure (Carpenter, W. L.) 558.  
 Önanthol, Kondensationsprodd. (Perkin, W. H.) 50. 137. 343.  
 Önocyanin (Maumené, E. J.) 5.  
 Oktylbromid, sekundäres (Lachowicz, Br.) 740.  
 Oktylen (Lachowicz, Br.) 740.  
 Oleandrin 560.  
 Oleomargarinindustrie in den Vereinigten Staaten (Keil, M.) 670.  
 Olivenöl, Prüfung (Bach, O.) 426.  
 Opiansäure, Derivate (Wegscheider, R.) 389.  
 Orcin (Neville, R. H. C., und Winther, A.) 54. 178. — Darst. (Winther, A.) 397.  
 Organismus, flüchtige Fettsäuren (Schotten, C.) 504. — tierischer, zur Kenntnis der synthetischen Vorgänge in dems. (Külz, E.) 642.  
 Osmiridium, künstliche Darst. (Debray, H.) 4.  
 Osmose der Salze und deren Beziehung zur Konstitution der Lösungen (Enklaar, J. E.) 100.  
 Oxaläthylin (Wallach, O.) 40.  
 Oxäthyl oxychinolinchlorid (Würtz, A.) 436.  
 Oxaline (Wallach, O.) 39.  
 Oxalmethylin (Wallach, O.) 40.  
 Oxalpropylin (Wallach, O.) 40.  
 Oxalsäure als Titrsubstanz für Normallösungen (Hampe, W.) 276. — Nachw. bei Vergiftungen (Bischoff, C.) 731. — Freiwillige Zersetzung (Fleury, G.) 547. — in den Kartoffeln (Siewert, M.) 335.  
 Oxamid, Einw. von Zinkäthyl (Gal, H.) 421.  
 Oxyacanthin, Nachw. (Mandelin, K. F.) 461.  
 Oxyäthylisönanthylsäure, Bildung (Poetsch) 484.  
 Oxyazobenzol, Sulfonsäure desselben (Willing, H.) 54.  
 Oxybenzoesäure, Verhältnis gegen Ätzbaryt (Klepl, A.) 344.  
 p-Oxybenzoesäure, Produkte der trocknen Destillation (Klepl, A.) 683.  
 Oxybenzoesäuren, Äthyläther (Wagner, E.) 264.  
 p-oxybenzoesaures Calcium, Destillationsproduktion (Goldschmidt, G.) 307.  
 o-Oxybenzylidenamidobenzamid (Schiff) 492.  
 α-Oxybutyrocyamin (Duviller, E.) 518.  
 Oxycampher aus β-Dibromcampher (Kachler, J., und Spitzer, F. V.) 666.  
 Oxycarbonsäuren, aromatische, Anhydride (Schiff, H.) 58.  
 Oxycarbostyryl (Friedländer, P., und Weinberg, A.) 138.  
 Oxychinolin (Skraup, H.) 694. — neue Base daraus (Würtz, A.) 436.  
 Oxychinolintetrahydrür, methylierte und äthylierte Abkömmlinge (Fischer, O.) 265.  
 Oxychinophenol (Friedländer, P., und Weinberg, A.) 138.  
 Oxychlorchinolin (Friedländer, P., und Weinberg, A.) 138.  
 Oxyzitronensäure im Rübensaft (Lippmann, E. O.) 551.

- Oxyde, Einw. von Säureanhydriden (Franchimont, A. P. N.) 90.
- Oxyhämoglobin des Schweines (Otto, J.) 552.
- Oxyhydrochinon, das dritte isomere Trioxymbenzol (Barth, L., und Schreder) 298.
- Oxykamenaminsäure, Bildung (Ost, H.) 265.
- Oxylepidin (Skraup, H.) 695.
- Oxyphenylessigsäure, Verhalten im Tierkörper (Salkowski, E., und Salkowski, H.) 561.
- Oxyphenylmercaptan (Haitinger, L.) 296.
- Oxyphenyloxyäthyläthylen (Henry, L.) 408.
- Oxyphenylpropionsäure, Verhalten im Tierkörper (Salkowski, E., und Salkowski, H.) 561.
- Oxysäuren, aromatische, Verhalten im Organismus (Schotten, C.) 561.
- Oxysalicylsäuren (Miller) 758.
- Oxystrychnin (Beckurts, A.) 612.
- Oxyterebinsäure (Roser, W.) 743.
- Ozon (Mulder, und Meulen, van der) 115. — Bildung (Traube, M.) 20. — Einw. auf Kohlenoxyd (Remsen und Keiser) 465. — therm. Untersuchungen (Mulder, E., und Meulen, H. G. L. van der) 115. — Verhalten bei Gegenwart von Platinschwarz (Mulder, und Meulen, van der) 113. — Wirkungen desselben (Wagner, A.) 585. — Zersetzungswärme (Meulen, H. G. L. van der) 530.
- Palladium, Verhalten gegen Kohlenoxyd oder Wasserstoff bei Gegenwart von Sauerstoff und Wasser (Traube) 133.
- Panklastit (Turpin, E.) 558.
- Papaverin (Goldschmiedt, G.) 696.
- Papier, saure Reaktion (Härlin, Feichtinger) 173. 237. 350.
- Paraffin, Darst. aus Rohparaffin (Haecht, E. van, und Schreier, J.) 64. — spezifisches Gewicht (Beilby, G.) 740.
- Paraffine, normale (Schorlemmer, C., und Thorpe, T. E.) 133.
- Parakonsäure (Beer, A.) 403.
- Paralbumin, Nachw. (Salkowski, E.) 461.
- Paraldehyd (Franchimont, A. P. N.) 89.
- Paraoxybenzoesäure, Verhalten im Organismus (Schotten, C.) 561.
- Paraoxyphenylessigsäure, Verhalten im Organismus (Schotten, C.) 561.
- Paraxanthin im Harn (Salomon, G.) 189.
- Parvulin, Bildung aus Propionaldehyd (Waage, A.) 679.
- Pentachlorphenol, Einw. von Chlor (Benedikt, R., und Schmidt, M. v.) 600.
- Pentan aus Kolophonium (Renard, A.) 72.
- Pentathionate, Darst. (Shaw, S.) 546. — Darst. (Shaw, S.) 673.
- Pentathionsäure, Existenz (Shaw; Smith, W.; Debus) 546.
- Pepsin, Einw. von Trypsin (Baginsky, A.) 549. — Vorkommen im Dünndarm (Baginsky, A.) 549.
- Pepton des Gelatins (Tatarinoff, P.) 697. — Nachw. im Harn (Roberts, Wm.) 424.
- Perbromacetessigester (Wedel, W.) 597.
- Perchloräthylen, Bildungswärme (Thomsen, J.) 110.
- Petroleum, amtliche Prüfung mit dem Abel'schen Petroleumprüfer 238. — Bestimm. des Entflammungspunktes (Abel, F. A.) 252. — galizisches, Bestandteile (Lachowicz, Br.) 740. — in Mitteleuropa (Piedboeuf, L.) 812. — oberbayrisches 317. — Prüfung (Beilstein, F.) 634. — Prüfung auf Entflammbarkeit (Ehrenberg, A.) 781. — spanisches 160. — Vorkommen auf Ap-scheron (Höfer, W.) 351.
- Petroleumbenzin, Darst. (Grazer) 768.
- Petroleumdampf, physiologische Wirkung (Poincaré) 716.
- Pferdeharn, flüchtige Säuren desselben (Schotten, C.) 504.
- Pfirsichkerne, Eiweißkörper (Ritthausen, H.) 71.
- Pflanzen, Wirkung des Regens, Thaues und des Besprengens (Wiesner, J.) 316.
- Phenacetolin, Anwendung als Indikator (Beckurts, H.) 625.
- Phenanthroxylenacetessigäther (Japp, F. R., und Streatfield, F. W.) 61.
- Phenanthroxylenisokrotyläther (Japp, F. R., und Streatfield, F. W.) 61.
- Phenanthrenchinon, Kondensationsprodukt mit Acetessigäther (Japp, F. R., und Streatfield, F. W.) 61. 149.
- Phenanthrendichlorketon (Lachowicz, Br.) 760.
- Phenete der Amidobasen (Dale und Schorlemmer) 422.
- Phenetol, Darst. (Kolbe, H.) 520. — Einw. von Chlorochromsäure (Etard, A.) 745. — Chlorderivate desselben (Benedikt, R., und Schmidt, M. v.) 600. — Derivate (Benedikt, R.) 345. — (Henry, L.) 408. — Einw. von Allyljodid bei Gegenwart von Zink oder Aluminium (Frankland, P. T., und Turner, T.) 520. 683. — Einw. von Phosphortrisulfid (Geuther) 756. — Nachw. organischer Säuren (Bachmeyer, W.) 199. — neue Nitroverb. (Henriques, R.) 54.
- Phenoläther, Nitrierung (Staedel, W.) 520. — Substitutionsprodukte derselben (Staedel, W.) 520.
- Phenolazoacet- (m)-Amidobenzol (Wallach, O., und Schulze, E.) 183.
- Phenolazoamidobenzol (Wallach, O., und Schulze, E.) 183.
- Phenolbenzyläther (Staedel, W.) 520.
- Phenolchinolin (Grimmaux, E.) 309.
- Phenole  $C_{10}H_{14}O$ , isomere, Derivate (Armstrong, und Rennie) 263. — Methylation derselben (Vincent, C.) 600.
- Phenolphosphorylsäure (Noack, E.) 523.
- Phenolphotalein, Anw. als Indikator (Beckurts, H., Gawalowski, A.) 625. 626.
- Phenoresorcin, Darst. zum medizinischen Gebrauch (Reverdin, F.) 312.
- Phenyläthylaldehyd (Erlenmeyer u. Lipp) 742.

- Phenyläthylamin (Erlenmeyer und Lipp) 742.  
 Phenyläthylidencyanhydrin (Erlenmeyer und Lipp) 742.  
 Phenylalanin (Erlenmeyer und Lipp) 742.  
 Phenylameisensäurephenyläther, dreibasischer (Tiemann, F.) 181.  
 Phenyl- $\alpha$ -Amidopropionitril (Erlenmeyer und Lipp) 742.  
 Phenylamidopropionsäure aus Conglutin (Schulze, E.) 231. — aus Lupinen (Schulze, E., und Barbieri, 551. — Muttersubstanz der Phenylessigsäure (Baumann, E.) 505.  
 Phenyl- $\alpha$ -Amidopropionsäure (Erlenmeyer und Lipp) 742.  
 Phenylamylen, normales, Bildung (Schramm) 519.  
 Phenylbutyrolacton (Jayne, H. W.) 403.  
 Phenylchlorhydracrylsäure (Erlenmeyer und Lipp) 742.  
 Phenylchlormilchsäure (Erlenmeyer und Lipp) 742.  
 Phenylendiamin, einige davon abgeleitete Azo- und Diazoverbindungen (Wallach, O., und Schulze, E.) 183.  
 Phenylendiamine, isomere (Lellmann, E.) 183.  
 Phenylendiharnstoff (Lellmann, E.) 760.  
 Phenylendithioharnstoff (Lellmann, E.) 183.  
 Phenylenthioharnstoff (Lellmann, E.) 183.  
 Phenylisoamylen, Bildung (Schramm, J.) 519.  
 Phenylhexylen, Bildung (Schramm, J.) 519.  
 Phenylhomoparakonsäure (Penfield, S. L.) 403.  
 Phenyl- $\alpha$ -Hydroxypropionitril (Erlenmeyer und Lipp) 742.  
 Phenyl- $\alpha$ -Imidopropionitril (Erlenmeyer und Lipp) 742.  
 Phenylisoamylen, Bildung (Schramm, J.) 519.  
 Phenyllactimid (Erlenmeyer und Lipp) 742.  
 Phenyl-o-Oxalsäureäther (Claparede, A., und Smith, W.) 520.  
 Phenylxyacetamidin (Beyer, C.) 758.  
 Phenylxyacetimidoäther (Beyer, C.) 758.  
 Phenylxy-pivalinsäure (Fittig, R., und Jayne, H. W.) 403.  
 Phenylparakonsäure (Jayne, H. W.) 403.  
 Phenylphosphensäure (Noack, E.) 524.  
 Phenylphosphorigsäure (Noack, E.) 524.  
 Phenylphosphorigsäurechlorid (Noack, E.) 523.  
 Phenylpropargyloxyd (Henry, L.) 409.  
 Phenylpropionsäure, Verhalten im Tierkörper (Salkowski, E., und Salkowski, H.) 561.  
 Phenylpyridin (Skraup und Cobenzl) 609.  
 Phenylpyridindicarbonsäure (Skraup und Cobenzl) 609.  
 Phenylpyridinmonocarbonsäure (Skraup und Cobenzl) 609.  
 Phonolitlack (Richard, C.) 768.  
 Phosphate, Verb. zu Zitronensäurelösungen (Ollech, H. v., und Tollens, B.) 250. — Verb. zu einigen Indikatoren (Tobias, G.) 22. — Zers. bei hoher Temperatur durch Kaliumsulfat (Grandean, H.) 1.  
 Phosphenyloxychlorid (Noack, E.) 523.  
 Phosphensäure (Noack, E.) 524.  
 Phosphensäurediphenyläther (Noack, E.) 524.  
 Phosphine, Einw. auf Zinkäthyl (Gal, H.) 295.  
 Phosphor, allotropische Zustände (Engel, R.) 467. — Bestimm. durch Ammoniummolybdat in Eisen und Stahl (Tamm, A.) 628. — Dichtigkeit und chemische Verwandtschaft (Müller-Erbach) 457. — Einw. von Luft und Kohlenoxyd (Remsen, J., und Keiser) 465. — Nachw. im Mitscherlich'schen Apparat bei Gegenwart von Bleisalzen (Beckurts, H.) 660. — Nachw. und Bestimm. in gediegenem Kupfer des Handels (Löwe) 133. — Sulfide und Subsulfide (Isambert, Lemoine) 469. — Verbrennung in einem abgesperrten Luftvolum als Vorlesungsversuch (Hofmann, A. W.) 361. — weißer (Remsen, J., und Keiser, E. H.) 546.  
 Phosphorige Säure, Phenylester derselben (Noack, E.) 523.  
 Phosphorkupfer (Otto, W. G.) 94.  
 Phosphoroxchlorid, Bildung aus Tricalciumphosphat (Riban, J.) 35. — Darst. (Dervin, E.) 676.  
 Phosphorsäure, Bestimm. (Brookmann, K.) 198; (Grete, E. A.) 278; (Ulbricht, R.) 424; (Lindo, D.) 821. — Bestimm. bei Gegenwart von Citronensäure (Ollech, H. v., und Tollens, B.) 250. — Bestimm. in den Ackererden (Gasparrin, P. de) 198. — Bestimm. in Knochenkohle (Stelling, A.) 250. — Verb. mit der Kieselsäure (Hautefeuille, P., und Margottet, J.) 379. — volumetrische Bestimmung (Kratschmer, F., und Sztankovansky) 198. — volumetrische Bestimm. nach Pemberton (Caldwell) 628. — volumetrische Bestimm. in Superphosphaten (Mollenda) 423. — zurückgegangene, Bestimmung nach Gladding (Millot) 628.  
 Phosphorsalz, Einw. auf verschiedene Oxyde (Wallroth, K. A.) 290.  
 Phosphorsequeusulfid (Isambert) 468. 469. — Lemoine 469.  
 Phosphorwasserstoffgas, Einw. von Phosphortrichlorid und -tribromid (Wilde, P. de) 133.  
 Phosphorzinn (Otto, W. G.) 94.  
 Photometer mit Jodstickstoff (Guyard, A.) 673.  
 Phrynin 560.  
 Phtalein des Kresorcins (Knecht, E.) 54.  
 Phtalimid (Landsberg, M.) 59.  
 Phtalsäure, Äther derselben (Friedel, C.) 421.  
 Phtalsäureanhydrid, Einw. auf Amidosäuren (Drechsel, E.) 522.  
 Phtalylglykokoll (Drechsel, E.) 522.

- Pikamar, Reichenbach's (Pastrovich, P.) 299; (Niederist, G.) 615.
- Pikolin, Einw. auf Alkyljodide (Koninck, O. de) 725. — physiologische Wirkung (Oechsner, W., Marcus und Pinet) 77. 246.
- Pikranilid (Romburgh, P. van) 691.
- Pikrosclerotin (Podwissotzky, V.) 645.
- Pilocarpin, Nachw. (Mandelin, K. F.) 460.
- Pilze, eßbare, giftige Substanzen derselben (Dupetit, G.) 73.
- Pimelinsäure (Bauer, A.) 596; (Roser, W.) 743.
- Piperhydronsäure (Buri, E.) 403.
- Piperinsäure, antiseptische und physiologische Wirkung (Friedemann, G.) 642.
- Piperonal, antiseptische und physiologische Wirkung (Friedemann, G.) 642.
- Platin, Verh. gegen Kohlenoxyd oder Wasserstoff bei Gegenwart von Sauerstoff und Wasser (Traube, M.) 133.
- Podophyllin, wirksames Prinzip (Podryszky) 812.
- Portlandcement, verfälschter, Untersuchung 78.
- Porzellane, Zusammensetzung (Wagener, G.) 8.
- Pottasche, Fabrikation aus Feldspat (Pemberton, H.) 201.
- Preisaufrage, betr. Kakao und Kakaofabrikate 382. — von der philosophischen Fakultät Breslau 352.
- Propargylphenol (Henry, L.) 409.
- Propargylsäure (Baudrowski, E.) 138.
- Propionaldehyd, Einw. von Ammoniak (Waage, A.) 679. — Kondensationsprod. mit Natriumacetat (Lieben und Zeisel) 293.
- Propionaldehydammoniak (Waage, A.) 679.
- Propionamid, Darst. (Schulze, J.) 514.
- Propionsäure, substituierte, Konstitution (Hill, H. B.) 213.
- Propionsäureäthyläther, spezifische Volume und Siedepunkte (Elsässer, E.) 487.
- Propyl, primäres, Umw. in sekundäres (Gustavson, G.) 228.
- Propylacetessigäther, Einw. von Salpetersäure (Chancel, G.) 485.
- Propylaldoxim (Petracek, J.) 138.
- Propylbenzol, Bildung (Wispek und Zuber) 519.
- Propylbromid, Umw. in Isopropylbromid durch Wärme (Aronstein, L.) 84.
- Propylenacetat, Bildung (Gramont, A. de) 594.
- Propylenoxyd, Verh. zu Wasser (Eltekoff, A.) 228.
- Propylglykol, Einw. von Aldehyd (Gramont, A. de) 594.
- Propylglyoxalin (Wallach, O.) 40.
- Propylidendiessigsäure, Bildung (Komnenos, T.) 491.
- Propylidenessigsäure, Bildung (Komnenos, T.) 491.
- Propylidenpropionaldehyd (Lieben und Zeisel) 294.
- Propyljodid, Darst. (Chancel, G.) 486.
- o-Propylphenol, Darst. (Frankland und Turner) 520.
- Propylpyrogallussäuremonomethyläther (Pastrovich, P.) 299.
- Propylsalpetrige Säure, Darst. (Chancel, G.) 484.
- Protocatechudimethyläthersäure (Goldschmiedt, G.) 697.
- Protocatechugerbsäure (Schiff, H.) 58.
- Pseudopurpurin im Krapp (Würtz, Ad.) 302.
- Ptomaine (Maas, H.) 712. — Bedeutung für die gerichtliche Chemie und Toxikologie (Husemann, Th.) 539. — chemische, physiologische und gerichtlich-medizinische Untersuchungen (Guareschi, J., und Mosso, A.) 539. — Natur derselben (Casali) 613. und ptomainähnliche Substanzen (Arnold, C.) 540. — Siehe: Fäulnisalkaloide.
- Pulvinsäure (Spiegel, A.) 538.
- Purpur der Alten (Berthelot) 825.
- Purpurin, Abscheidung aus Garancin (Palm, R.) 615. — im Krapp (Würtz, Ad.) 302.
- Purpurincarbonensäure im Krapp (Würtz, Ad.) 303.
- Puzzolane, Analyse (Landrin, E.) 250.
- Pyknometer, verbessertes (Wiedemann, E.) 358.
- Pyren, Derivate (Goldschmiedt, G., und Wegscheider, R.) 389.
- Pyrencyamid (Goldschmiedt, G., und Wegscheider, R.) 389.
- Pyrendicarbonsäure (Goldschmiedt, G., und Wegscheider, R.) 389.
- Pyrendisulfosäure (Goldschmiedt, G., und Wegscheider, R.) 389.
- Pyrenmonocarbonensäure (Goldschmiedt, G., und Wegscheider, R.) 389.
- Pyrensulfosäure (Goldschmiedt, G., und Wegscheider, R.) 389.
- Pyridin (Weidel, H., und Russo, M.) 198. — im käuflichen Ammoniak (Ost, H.) 675. — Perjodie desselben (Dafert, F. W.) 663.
- Pyridinbasen, Chloroplatinate derselben (Koninck, O. de) 723. — Einw. auf Alkyljodide (Koninck, O. de) 725.
- Pyridon, Derivate (Ost, H.) 265.
- Pyrocinchonsäure, Bildung (Beckurts, H.) 263.
- Pyrokomenaminsäure, Bildung (Ost, H.) 265.
- Pyrokressol, Isomere desselben (Schwarz) 178.
- Pyromekazon, Bildung (Ost, H.) 265.
- Pyromekazonsäure, Bildung (Ost, H.) 265.
- Pyronitrin (Proudhomme, H.) 752.
- Pyrosulfurylchlorid (Kononoff; Ogier, J.) 115. 116. — Dampfdichte (Kononoff, D.) 327. — Darst. (Kononoff, D.) 323. — thermische Untersuchung (Ogier, J.) 289.
- Pyroxylin (Wolf, G.) 203.
- Pyrrhol, Einw. verschiedener Substanzen (Ciamician, G. L., und Dennstedt, M.) 39.
- Quebrachin, forensisch-chemischer Nachw. (Schwarz, E.) 44. — Nachw. (Mandelin, K. F.) 461.
- Quecksilber, Einw. von Chlor (Cowper, R.) 213. — freiwillige Oxydation (Macaluso, D.) 788. — Nachw. (Lehmann, V.) 630.

- Nachw. auf elektrolytischem Wege (Wolff, C. H.) 630.
- Quecksilberluftpumpe (Stearn, Ch. H.) 805.
- Quecksilberthermometer, Genauigkeit (Crafts, J. M.) 252.
- Quecksilberzelle als Ersatz für Gummischlauchverb. (Michaelis, H.) 866.
- Radiometer, chemisches (Guyard, A.) 673.
- Rahmmesser, (Becke, W. von der) 29.
- Reagenzien, verdünnte, Absorption durch Baumwolle, Wolle und Seide (Mills, E. J., und Takamine, J.) 196.
- Reaktion, Anderson'sche (Koninck, O. de) 723.
- Reaktionen, chemische, Fortpflanzungsgeschwindigkeit (Mulder, E.) 580.
- Regenwasser, Gehalt desselben an Ammoniak (Honzeau, A.) 168.
- Reisstärke, Elementarzusammensetzung und Bestimm. derselben (Salomon, F.) 52.
- Resorcin, Darst. zum medizinischen Gebrauch (Reverdin, F.) 312. — Derivate (Benedikt, R.) 845. — Einw. von Kaliumdichromat und Halogenen (Godefroy) 660.
- Resorcindiazobenzol (Wallach, O., und Fischer, B.) 183.
- Resorcindiazotoluolbenzol (Wallach, O., und Fischer, B.) 183.
- Retorten, Beschlagen mit Infusorienerde und Wasserglas (Schaal, E.) 349.
- Retortenhöfen mit Gasfeuerung (Fischer, F.) 799. 812.
- Rhizopogonsäure (Oudemans, A. C.) 793.
- Rhodan, Siehe: Sulfocyan.
- Rhodanammionium, Darst. (Schulze, J.) 514.
- Rhodaneisenreaktion, Beeinträchtigung durch Salze der alkalischen Erden (Werner, H.) 196.
- Rhodanzündhölzer (Schwarz, H., und Potatzki) 94.
- Rhodium, Atomgewicht (Jørgensen, S. M.) 502.
- Rhodiumammoniakverbindungen (Jørgensen, S. M.) 502.
- Rhodiumsalze, Reaktionen (Boisbaudran, Lecoq de) 130.
- Rhodonit, Darst. (Bourgeois, L.) 721. — künstliche Darst. (Gorgeu, A.) 699.
- Rindsgalle, Verh. zu der Hüfner'schen Reaktion (Emich, Fr.) 188.
- Röhren, zugeschmolzene, Anstellung von Versuchen damit (Drechsel, E.) 545.
- Römische Kamille, ätherisches Öl derselben (Naudin, L.) 641.
- Roheisen, Bestimm. des Kohlenstoffes (Starr, H. F.) 28. — Reinigung durch feuchtes Wasserstoffgas (Thidlier) 206.
- Rohrzucker, Einw. von Licht und Wärme (Gladstone und Tribe) 514. 681. — Gärung durch Ackererde (Dehérain und Maquenne 713. — optische Prüfung (Zulkowsky, K.) 728. — Verh. zu Kupferoxydhydrat (Haber mann, J., und Hönl, M.) 367.
- Rosanilinphenat (Dale, R. S. und Schorlemmer, C.) 264.
- Roteisenstein, Zusammensetzung (Griffiths, A. B.) 390.
- Rotweine, italienische (Kayser, R.) 431.
- Rübensaft, neue Säure (Lippmann, E. O. von) 550.
- Rum, Gehalt an Ameisensäure (List, E.) 281.
- Saccharin (Kiliani, H.) 177. 516. — Bildung aus den Glykosen (Scheibler, C.) 712.
- Saccharinsäure (Kiliani, H.) 177.
- Saccharon (Kiliani, H.) 516.
- Saccharose, Massenwirkung und Zeitverbrauch bei der Inversion (Urech, F.) 24.
- Säure  $C_4H_8O_3$  aus Isobutylaldehyd (Perkin, W. H.) 50.
- Säure der Reihe  $C_nH_{2n-4}O_6$  (Bauer, A.) 596.
- Säureamide, Einw. von Phosphorpentachlorid (Wallach, O.) 39.
- Säuren, aromatische, aus Eiweiß, Verh. im Tierkörper (Salkowski, E., und Salkowski, H.) 561. — organische, Bestimm. im Wein (Schmitt, C., und Hiepe, O.) 7. — organische, Einw. auf Blei und Zinn (Hall, F. P.) 567. — ungesättigte (Fittig, R.) 402. — Untersuchung über die Teilung innerhalb einer Lösung (Raoult, F. M.) 244. — Verdünnung und Mischung nach bestimmten Verhältnissen (Wrampelmeier, Th. J.) 223; (Lenz) 453.
- Safranpulver, gefälschtes (Kayser, R.) 566.
- Sahasand (Taccini; Maccagno) 390.
- Salicylölthylennorthonitrophenyläther (Wagner, E.) 264.
- Salicylölthylennparanitrophenyläther (Wagner, E.) 264.
- Salicylresorcinketon, antiseptische Wirkung (Repond, P.) 643.
- Salicylsäure, Bestimm. in der Milch und in der Butter (Rémont, A.) 200. — Nachw. in Lösungsmitteln 396. — Synthese (Hentschel, W.) 178. — thermische Untersuchung (Alexejeff, V.) 228.
- Salicylsäureanhydrid, Zersetzungsprod. bei der Destillation (Goldschmidt, G.) 293.
- Salinenproduktion Bayerns i. J. 1880—81. 79.
- Salpeter, Bestimm. des Stickstoffes (Grete, E. A.) 273.
- Salpetersäure, Bestimm. (Wilfarth, H.) 700. — in manganhaltigen Gesteinen (Dieulauf) 131. — Nachw. von Spuren (Hager, H.) 650.
- Salpetrige Dämpfe, Nachw. (Hager, H.) 650.
- Salpetrige Säure, Auftreten beim Verdampfen des Wassers (Scheurer-Kestner) 261.
- Salz, Bedeutung für die Ernährung (Husson, C.) 562.
- Salze, Schmelzbarkeit ders. (Maumené, E.) 578. — wasserhaltige, Volumänderungen und Umlagerungen beim Erwärmen (Wiedemann, E.) 107.
- Salzlösungen, Verdünnung und Mischung nach bestimmten Verhältnissen (Wrampel-



- meier, J.) 223; (Lenz) 453. — Volumänderung beim Mischen (Nicol, W. W. J.) 164.
- Salzsäure, Befreiung von Arsen (Bensemann) 261. — Selengehalt darin (Davis, G. E.) 624; (Hart) 753.
- Samarium (Cleve, P. T.) 585. 678. — Atomgewicht (Brauner, B.) 291.
- Samaraskit, Analyse durch Fluorwasserstoffsäure (Smith, J. L.) 629.
- Sandelholz, Abscheidung von Santalin (Palm, R.) 615.
- Santalin, Abscheidung aus Sandelholz (Palm, R.) 615.
- Saponin (Stütz, E.) 547.
- Sarkosin, Verh. im Organismus (Schiffer, J.) 566.
- Sauerstoff, aktiver, Einw. auf Kohlenoxyd (Remsen und Keiser) 465. — Aktivierung (Traube, M.) 20. — Aufbewahrung im Zinkgasometer (Löwe, J.) 340. — Chlorgehalt des aus chloresäuren Kali bereiteten (Wagner, A.) 113. — Darst. aus der atmosphärischen Luft (Brin, A. und L.) 32. — flüssiger, Dichte dess. (Wroblewski, S.) 584. — Kondensation (Wroblewski, S., und Olszewski, K.) 805. 803. — kritischer Punkt (Sarrau, E.) 673. — spezifische Wärme bei hohen Temperaturen (Vieille) 374. — Verbindungswärme mit Kohlenstoff (Boillot, A.) 657. — Verbrennung im Wasserstoff als Vorlesungsversuch (Hofmann, A. W.) 361.
- Scheidetrichter (Gawalowski, A.) 364.
- Schlacken, Bestimm. der Silizierungsstufe ders. (Jüptner, Freih. H. v.) 731.
- Schlagende Wetter (Hilt) 555. — Wirkung des Kohlenstaubes (Aguillon) 12. — Zusammens. (Poleck) 721.
- Schleimsäure, Doppelsalze (Klein, D.) 486.
- Schmelzofen, elektrischer 766.
- Schmiedeeisen, Reinigung durch feuchtes Wasserstoffgas (Thidlier) 206. — relative Oxydierbarkeit (Gruner) 130.
- Schmucksteine, Darst. aus Zinkoxyd und Chlorzink (Müller, Th.) 432.
- Schnellfilter von Piefke (Arnold und Schirmer) 780.
- Schnellgerberei (Heinzerling, Ch.) 64.
- Schokolade, Analyse (Bensemann, R.) 633.
- Schwefel, Atomrefraktion (Nasini, R.) 99. — Bestimm. in Eisen und Stahl (Craig, G.) 355. — Bestimm. in Erzen auf nassem Wege (Randoll) 93. — Bestimm. im Leuchtgas (Poleck, Th.) 423. — Bestimm. nach Sauer's Methode (Mixer, W. G.) 856. — Dichtigkeit und chemische Verwandtschaft (Müller-Erzbach) 457. — Einw. auf die alkalischen Phosphate (Filhol, E., und Senderens) 376. — Gewinn. aus Sodarrückständen (Lunge, G.) 825. — Methode zur Bestimm. in organischen Körpern (Clässon, P.) 423. — Nachw. und Bestimm. in gediegenem Kupfer des Handels (Löwe) 133. — Oxydation beim Schwefeln der Weinberge (Bazaroff, A.) 281. — Reaktionen zwischen dems. und Kohlenstoff, dessen Oxyden und Salzen (Berthelot) 168. — Regeneration aus Sodarrückständen (Opl, C.) 9. — thermochemische Untersuchung über die Chlorverbb. dess. (Thomsen, J.) 110. — thermische Untersuchung über die Einw. auf die Oxyde (Filhol, E., und Senderens) 375. — Verh. zu Kaliumcarbonat (Berthelot) 170. — Verh. zu Kaliumsulfat (Berthelot) 170. — Verh. zu Kohlensäure (Berthelot) 169. — Vorlesungsexperimente (Schwarz, H.) 20.
- Schwefelammonium, Verh. zu den Metallen der Schwefelammoniumgruppe (Buchner, G.) 279.
- Schwefelkohlenstoff, Bestimm. in den Sulfo-carbonaten (Müntz, A.) 458. — Erkennung (Obach, E.) 21. — fester (Wroblewski, S., und Olszewski, K.) 805. — maßanalytische Bestimm. in den Sulfo-carbonaten (Falières, E.) 570. — neue Ähnlichkeit mit Kohlensäure (Tyndall, J.) 677. — Reaktionen (Friedberg, L. H.) 212. — Reaktionen zwischen dems., dessen Oxyden und Salzen (Berthelot) 168. — Reinigung (Palmieri, P.) 677. — Verdampfung (Srezniewskij, B.) 257. — Verh. zu Kaliumpermanganat (Obach, E.) 21.
- Schwefelregeneration nach Schaffner und Helbig (Chance, A.) 636.
- Schwefelsäure, Bestimm. bei Gegenwart organischer Substanzen (Pomeroy, Ch. T.) 629. — Elektrolyse (Gladstone, J. H., und Tribe, A.) 585. 673. — Fabrikation von der Manufacture de Javel in Paris) 668. — freie, Nachw. neben organischen Säuren (Bachmeyer, W.) 425. — spezifisches Gewicht (Lunge, G., und Naef, P.) 399.
- Schwefelsäureanhydrid, Bildung bei der Verbrennung von Schwefel (Pierson, L. A.) 261.
- Schwefelsäurefabrikation als Vorlesungsversuch (Hofmann, A. W.) 863.
- Schwefelsäuremonohydrat, spezifisches Gewicht (Schertel, A.) 35.
- Schwefelsäuren, gepaarte (Kossel, A.) 521.
- Schwefelverbb., Einw. von Kaliumpermanganat (Hönig, M., und Zatzek, A.) 702.
- Schwefelwasserstoff, Bestimm. im Leuchtgas (Hallock, H. P.) 248. — Darst. aus Leuchtgas (Taylor, J.) 261. — Nachw. (Curtmann, O.) 651. — Reinigung für gerichtlich-chemische Untersuchungen (Lenz, W.) 626.
- Schweflige Säure, Bestimm. in Gasmischen (Guillard) 276. (Quillart) 639. — Einw. von elektrischen Funken (Berthelot) 168. — Nachw. im Wein (Liebermann, L.) 197. — thermische Untersuchung (Berthelot) 145. — Verh. zu Kaliumcarbonat (Berthelot) 170. — Verh. gegen Kaliumsulfat (Berthelot) 170. — Verh. zu Kohlenoxyd (Berthelot) 169. — Verh. zu Kohlenstoff (Berthelot) 169.
- Schwefligsäurehydrat, festes, Dissociationsspannung (Rooseboom, H. B.) 546.

- Schweinehämoglobin (Külz, R.) 553.  
 Schwerspat, künstliche Darst. (Gorgeu, A.) 568. — Schichtung, Association und wahrscheinliche Bildungsweise (Dieulaufait) 699.  
 Scillain 559.  
 Sclerokrystallin (Podwissotzky, V.) 645.  
 Sclerotinsäure, Darst. (Podwissotzky, V.) 644.  
 Scovillit (Brush, G. J., und Penfield, S. L.) 567.  
 Selen, Dichtigkeit und chemische Verwandtschaft (Müller-Erbach, W.) 457. — Gew. im großen (Bornträger, H.) 572. — thermische Untersuchung über die Chlorverbb. dess. (Thomsen, J.) 110. — in roher Salzsäure (Hart) 753.  
 Selenstickstoff (Verneuil) 117. (Berthelot und Vieille) 171.  
 Serumalbumin, Bildung im Magen (v. Ott) 347.  
 Sesamsamen, Eigenschaften (Langlebert) 521. — Eiweißkörper (Ritthausen, H.) 71.  
 Sicherheitslampe mit elektrischem Läutewerk (Müseler) 356.  
 Siedepunkt, Beziehungen zum spezifischen Volum (Staedel, W.) 19.  
 Sikkativ für Lacke, Darst. (Tscheuschner, E.) 639.  
 Silber, Bestimm. in Erzen auf nassem Weg (Randoll) 98. — Bestimm. in sehr kleinen Mengen (Föhr) 424. — Einw. von Chlor (Cowper, C. R.) 213. — galvan. Gewinn. (Rösing, B.) 807. — Gewinn. aus gemischten Erzen (Lyte, F. M.) 96. — maßanalytische Bestimm. nach Volhard (Comings) 630.  
 Silbercyanid, Erkennung geringer Mengen (Bloxam, C. L.) 629.  
 Silbergegenstände, Oxydieren (Wagner, A.) 671.  
 Silberjodid, Dimorphismus dess. (Mallard und Le Chatelier) 587.  
 Silbernitrocyanid (Bloxam, C. L.) 678.  
 Silberoxydul (Pillitz) 133.  
 Silberproduktion Deutschlands 766.  
 Silbersandlager, neue 336.  
 Silberstannat (Ditte, A.) 291.  
 Silbersulfat, Einw. von Chlorwasserstoff (Hensgen, C.) 677.  
 Silikate, Darst. (Bourgeois, L.) 721.  
 Sodafabrikation, Aufarbeitung der Rückstände (Lunge, G.) 823.  
 Sodafabrikationsprozeß, historische Bedeutung der Entdeckung dess. (Dumas) 637.  
 Sodaindustrie (Scheurer-Kestner, A.) 392.  
 Sodarückstände, Aufarbeitung nach Schaffner und Helbig (Chance, A.) 636. — Regeneration des Schwefels (Opl, C.) 9.  
 Soja hispida, Bestandteile der Bohnen (Meißel, E., und Böcker, F.) 619.  
 Solanidin, Nachw. (Mandelin, K. F.) 460.  
 Solanin, Nachw. (Mandelin, K. F.) 460. (Mangini) 723.  
 Sonnenspektrum, Verteilung der Energie (Timirjaseff, K.) 186.  
 Spannung gesättigter Dämpfe, Beziehung zur Temperatur (Jarolimek, A.) 337.  
 Spartein, Nachw. (Mandelin, K. F.) 460.  
 Speichel, menschlicher, Alkalinität und diastatische Wirkung (Chittenden und Ely) 442.  
 Spektren des Skandiums, Ytterbiums, Erbiums und Thuliums (Thalen, Th.) 402. — homologe (Hartley, W. N.) 257.  
 Spektrum, Absorption der ultravioletten Strahlen durch verschiedene Substanzen (Liveing und Dewar) 258. — Umkehrung der Wasserstofflinien (Liveing und Dewar) 259.  
 Spessartin, Darst. (Bourgeois, L.) 721.  
 Spiegel, verzierte und bemalte (Gätschenberger) 253.  
 Spiegeleisen, Bestimm. von Mangan (Stone, G. C.) 761.  
 Spiritus Aetheris nitrosi als empfindliches Reagens auf Carbonsäure (Eykmann, J. F.) 350.  
 Sprenggelatine (Trauzl) 394.  
 Sprengstoffe (Mills, B. J. B.) 432. — neue (Trauzl) 394.  
 Stärke, Bestimm. in Nahrungsmitteln mittels Fehling'scher Lösung (Faulenbach, C.) 632. — Bildung von Zucker (Böhm, J.) 317. — Einw. von Brom (Franchimont) 514. — Verh. zu Gasen (Böhm, J.) 710. — Verwandlungen durch anorganische und organische Säuren (Salomon, F.) 662.  
 Stärkearten, Unterscheidung (Symons, W. H.) 175.  
 Stärkezucker, wasserfreier, Nachw. in raffiniertem Rohrzucker (Casamajor, P.) 653.  
 Stahl, Bestimm. des Kohlenstoffs (Starr, H. F.) 28. 771. (Jüptner, H. v.) 778. — Bestimm. des Phosphors (Tamm, A.) 628. — Fabrikationsmethoden (Kupelwieser, F.) 731. — Nachw. kleiner Mengen von Kohlenstoff (Stead, J. E.) 629. — Reinigung durch feuchtes Wasserstoffgas (Thidlier) 206. — relative Oxydierbarkeit (Gruner) 130. — volumetrische Bestimm. des Mangans (Schöffel, R., und Donath, E.) 332. — Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion (Farquharson, J.) 575. — Zustand des Kohlenstoffes (Abel, F. A., und Deering, W. A.) 392.  
 Stannate, krystallisierte (Ditte, A.) 291.  
 Stearinsäure - Naphtalinsäuregemenge, Erstarrungspunkt (Courtonne, H.) 4.  
 Steinkohlen, Bestimm. des Stickstoffs (Foster, W.) 198. — Selbstentzündung (Durand) 335. (Muck, F.) 554. — Verbrennungswärme (Scheurer-Kestner) 638. — Vergasung unter Kondensation des Ammoniaks (Scheurer-Kestner) 638. — Verh. des Stickstoffs bei der trockenen Destillation (Foster, W.) 393.  
 Steinkohlenteer, neue Körper daraus (Schwarz) 178.  
 Steinzeug, Zusammensetzung (Wagener, G.) 8.  
 Stickoxyd, Bestimm. (Böhmer, C.) 357. — Einw. des Kupferzinkpaares (Gladstone und Tribe) 458. 676.  
 Stickstoff, Bestimm. (Sonden, K.) 773. — Bestimm. bei Gegenwart von Nitraten (Ruffie,

- J.) 627. — Bestimm. in ammoniakhaltigen Düngemitteln (Massalski, W.) 627. — Bestimm. in anorganischen Verb. (Arnold, C.) 6. — Bestimm. im Dünger (Dreyfus, E.) 722. — Bestimm. in organischen Körpern (Kjeldahl, J.) 626. — Bestimm. im Salpeter (Grete, F. A.) 278. — Bestimm. in salpeterhaltigem Perugano (König, J.) 278. — Bestimm. nach Dumas (Waage, A.) 700. — Darst. (Guyard, A.) 673. — Darst. aus der atmosphärischen Luft (Ernst, H., und Fricke, A.) 63. — gebundener, Quellen dess. an der Oberfläche des Bodens (Müntz, A., und Aubin, E.) 619. — Gewinn. aus der Melassenschlempe (Brosche, F. X.) 32. — Kondensation (Wroblewski, S., und Olazewski, K.) 305. 803. — spezifische Wärme bei hohen Temperaturen (Vieille) 374.
- Strontian, schwefelsaurer, auf Sicilien 62.
- Strontium, Trennung von Calcium (Sidersky, D.) 280.
- Strontiumcarbonat, Darst. aus Cölestin (Bolton, F. J.) 261. (Lieber, K.) 800. (Grouven, H.) 814.
- Strontiumoxyd, Darst. (Lohse, J.) 765.
- Strontiumstannat (Ditte, A.) 291.
- Strontiumverb., Darst. (Muck, F.) 763.
- Strophantin 559.
- Strychnin, Derivate (Hanriot) 309. — forensisch-chemischer Nachw. (Schwarz, E.) 44. — Löslichkeit in Säuren (Hanriot und Blarez) 436. — Nachw. (Palm, R.) 425. (Mandelin, K. F.) 460. (Mangini) 722. — Oxydation (Hanriot) 538. — Oxydation durch Kaliumpermanganat (Hoogewerff, S., und Van Dorp, W. A.) 794. — Oxydationsprodukt (Plugge, P. C.) 713. — Veränderungen im tierischen Organismus (Plugge, P. C.) 713.
- Styrol, Derivate (Zincke, Th.) 532. — Einw. von Chlorochromsäure (Etard, A.) 745.
- Styrolisulfoeyanid (Nagel, A.) 532.
- Styrolenalkohol (Zincke, Th.) 532.
- Suberin (Meyer, A.) 818.
- Succinimid (Landsberg, M.) 59.
- Succinylchlorid, Einw. von Fünffach-Chlorphosphor (Kauder, E.) 742.
- Sulfate, basische (Habermann, J.) 678. — Einw. von Chlorwasserstoffgas (Hensgen, C.) 677. — Reduktion durch Algen (Plauchud) 193.
- Sulphydronitrilin (Mylius, Fr.) 879.
- Sulphydrophenylendiamin (Mylius, Fr.) 820.
- Sulfide, Bildung durch Druck (Spring, W.) 497. — Einw. von Kaliumpermanganat (Hönig, M., und Zatzek, A.) 702. — natürliche, Bildung (Plauchud) 193.
- Sulfite, alkalische (Berthelot) 145. — Einw. von Kaliumpermanganat (Hönig, M., und Zatzek, A.) 702.
- Sulfocyanacetone (Tscherniac und Hellon) 295.
- Sulfocyanide, maßanalytische Bestimm. (Barnes und Liddle) 629.
- Sulfocyanpropimin (Tscherniac, J., und Morton, T. H.) 214.
- Sulfodiazobenzol, das Reagens auf Bilirubin (Ehrlich) 822.
- Sulfonsäure, Doppelverb. von Salzen ders. mit neutralen Schwefelsäureäthern (Geuther, A.) 486.
- Sulfuryhydroxylchlorid, thermische Untersuchung (Ogier, J.) 289.
- Sumpfgas, Demonstration der Zusammens. dess. als Vorlesungsversuch (Franchimont, A. P. N.) 109.
- Superoxyde, Reaktionen (Berthelot) 131. — volumetrische Bestimm. (Diehl, W.) 5.
- Superphosphate, eine Ursache der Differenzen bei der Untersuchung ders. (Märcker, M.) 797. — Bestimm. der Phosphorsäure (Mollenda, A.) 423.
- Syenit, Zusammens. (Griffiths, A. B.) 390.
- Sylvin, Thalliumgehalt (Schramm) 753.
- Tabak, Bestimm. des Nicotins (Kißling, R.) 425. — Dünungsversuche (Nessler, J.) 698.
- Talg, Prüfung auf Wollschweißfett (Mayer, Leop.) 280.
- Tanninschwarz, Darst. (Cobley, Th. H., und Gard, W. G.) 48.
- Tantalit, Auflösung in Flußsäure (Smith, J. L.) 629.
- Tapeten, Prüfung (Gawalowski, A.) 763.
- Taschenbuch für Chemiker und Hüttenleute 669.
- Taurobetaïn (Brieger, L.) 595.
- Tellur, neues Oxyd desselben (Divers, E., und Shimosé) 585. — Reaktionen (Demarçay, E.) 626. — thermochemische Untersuchung über die Chlorverb. desselben (Thomsen, J.) 110.
- Tellurdioxyd (Divers, E., und Shimosé, M.) 402.
- Tellursulfoxyd (Divers, E., und Shimosé, M.) 402. 585.
- Tellurverbindungen, neue Reaktion (Divers, E., und Shimosé, M.) 423. 585.
- Temperatur gesättigter Dämpfe, Beziehung zur Spannung (Jarolimex, A.) 337. — Einfluß auf die Verflüchtigung fester Körper (Ramsay, W., und Young, S.) 737.
- Temperaturen, sehr niedrige, Erzeugung (Cailliet) 817.
- Tephroit, Darst. (Bourgeois, L.) 721. — künstliche Darst. (Gorgeu, A.) 699.
- Teraconsäure (Roser, W.) 743.
- Teraconsäureäther (Roser, W.) 743.
- Terebangelen (Naudin, L.) 233.
- Terebilsäure (Roser, W.) 743.
- Terebinsäure, zur Kenntnis derselben (Roser, W.) 743.
- Terebinsäureäther (Roser, W.) 743. — Einw. von Natrium und Natriumalkoholat (Roser, W.) 743.
- Terpentinöl, flüssige Chlorhydrate (Barbier, Ph.) 433. — Verfälschungen (Armstrong, H. E.) 206.
- Tetraamidodiphenylmethan (Staedel, W.) 533.

- Tetrabrompropionsäuren (Hill, H. B., und Mabery, Ch. F.) 177.
- Tetrachloroxykynurin, Bildung (Jaffe, M.) 632.
- Tetrahydrocornicularsäure (Spiegel, A.) 538.
- Tetramethyläthylenoxyd, Verh. zu Wasser (Eltekoff, A.) 229.
- Tetranitroäthylanilin (Romburgh, P. van) 692.
- Tetranitrobenzophenon (Staedel, W.) 533.
- Tetranitrodiphenylmethan (Staedel, W.) 533.
- Tetranitromethylanilin (Romburgh, P. van) 690.
- Tetrasulfopyrokresolsäure (Schwarz) 178.
- Tetrinsäure, Darst. und Zusammensetzung (Pawlow, W.) 595.
- Thallium, Stellung in der chemischen Systematik (Schzzamm) 753.
- Theater, Lufttemperatur (von Pettenkofer) 813.
- Theobromin (Fischer, E.) 66. — (Kolbe, H.) 529. — (Schmidt, E., und Pressler, H.) 539. — Studien über dasselbe (Maly und Andreasch) 612. — Nachw. (Mandelin, K. F.) 460.
- Thermochemische Oxydation in wässriger Lösung durch freien Sauerstoff (Mulder, E.) 401.
- Thermochemische Untersuchungen (Wiedemann, E.) 376.
- Thermometer, Genauigkeit (Crafts, J. M.) 252. — medizinisches, einheitliche Korrektur (Martenson, J.) 381.
- Thermoregulator (Meyer, L.) 769.
- Thevetin 559.
- Thiobasen, organ. (Mylus, Fr.) 819.
- Thiosulfate der Alkalien, Einw. von Kaliumpermanganat (Hönig, M., und Zatzek, A.) 702.
- Thioxalsäureäther (Morley, H. F., und Saint, W. J.) 744.
- Thone, feuerfeste Zusammensetzung (Wagner, G.) 8.
- Thonerde, krystallisierte, Darst. (Grandeau, H.) 2. — Verb. mit Baryt und Bariumsalzen (Beckmann, E.) 130. — Verh. zu Schwefelammonium (Buchner, G.) 279.
- Thonerde-monobaryt-monochlorbarium (Beckmann, E.) 330.
- Thonerde-monobaryt-trichlorbarium (Beckmann, E.) 330.
- Thonerde, Trennung von anderen Oxyden (Smith, J. L.) 629.
- Thorium, Krystallform, spezifische Wärme und Wertigkeit (Nilson, L. F.) 171.
- Thoriunsulfat (Demarçay, E.) 501.
- Thymolderivate (Richter, A. K.) 600.
- Thymotinsäure (Richter, A. K.) 600.
- Tinte, rote, Darst. (Schmidt, F.) 237.
- Titan, Höhere Oxydationsstufe (Weller, A.) 37. — Nachw. (Jackson, E.) 314. — Nachw. und Bestimm. (Weller, A.) 199.
- Titanate, Darst. (Bourgeois, L.) 721.
- Titanit, Darst. (Bourgeois, L.) 721.
- Titansäure, Ausfällung (Austen und Wilber) 281. — Bestimm. neben Eisen (Wiegand, E.) 199.
- Titanverbindungen, neue (Piccini, A.) 7
- Titerstellung mittels Oxalsäure (Hampe, 276.
- Toluchinon (Nietzki, R.) 54.
- o-Toluidin, Trennung von p-Toluidin Anilin (Lewy, L.) 523.
- p-Toluidin, Trennung von o-Toluidin (Le L.) 523.
- Toluyldiamin, Überführung in ein n Amidokresol und in  $\gamma$ -Orcin (Wallach, 183.
- Toluyldiharnstoff (Lellmann, E.) 760.
- Toluylothioharnstoff (Lellmann, E.) 761
- m-Tolylphenylketon (Senff) 756.
- Torpedo, physiologische und chemis Studien (Weyl.) 642.
- Traubenzucker, Bestimm. in Nahrungsmitteln mittels Fehling'scher Lösung (Faulenbach, E.) 632. — Konstitution (Zincke, Th.) 515. — Nachw. im Le (Eitner, W.) 431. — Verh. zu Kup oxydhydrat (Habermann und Hönig) 1
- Triäthylamin, Verdrängung durch Ba (Menschutkin, N.) 166.
- Triäthylmekonsäureäther (Mennel, E.) 1
- Trialkylphenyliumjodide, Perjodide dersel (Dafert, F. W.) 663.
- Tribenzoizin (Romburgh, P. van) 85.
- Tribromäthylen (Sabanejeff und Dwor witsch) 482.
- Tribromanilin, symmetrisches, Diazoderiv desselben (Silberstein, H.) 387.
- Tribromchlorbenzol (Silberstein, H.) 388
- Tribromdiazobenzol (Silberstein, H.) 387
- Tribromdiazobenzolbromid (Silberstein, 388.
- Tribromdiazobenzolimid (Silberstein, 388.
- Tribromhydrin, aromatisches (Colson, A.) : — Einw. von Kaliumbenzoat (Rombur P. van) 86.
- Tribromphloroglucin, Einw. von Jodkal (Benedikt, R., und Schmidt, M. v.) 60
- Tribrompyrokressol (Schwarz) 178.
- Tribromresorcin, Verdrängung von Bi durch Chlor (Benedikt, R., und Schm M. v.) 602.
- Tribromresorcinbrom (Benedikt, R.) 345
- Tricarboxypyridinsäure (Hoogewerff und De van) 311.
- Trichloracetnitril, polymeres (Weddige, 759.
- Trichloräthylidenmalonsäureäther (Thor son, C. M.) 491.
- Trichloressigsäure, Darst. der Äther selben (Clermont, A.) 214.
- Trichlorhydrin, symmetrisches, Einw. Triäthylamin (Reboul, E.) 135.
- Trichlorphenolbrom (Benedikt, R.) 345
- Trichlorphenolchlor (Benedikt, R.) 345.
- Trichlorresorcinbrom (Benedikt, R.) 345.
- Trichlorresorcinchlor (Benedikt, R.) 345.
- Trimethyläthylenoxyd, Verh. zu Wasser (Eltekoff, A.) 228.
- Trimethylcarbinol, Beständigkeit (Pawlow. Br.) 134.

- rimethylenbasen (Niederist) 133.  
 rimethylen glykol (Niederist) 133.  
 riniträtthylanilin (Van Romburgh, P.) 690.  
 rinitrobenzolbenzol (Hepp, P.) 52.  
 rinitrobenzolnaphtalin (Hepp, P.) 52.  
 rinitrodiäthylanilin (Van Romburgh, P.) 690.  
 rinitrodibromdiphenyl (Lellmann, E.) 178.  
 rinitrodimethylanilin (Van Romburgh, P.) 689. 690.  
 rinitromethylnitranilin (Van Romburgh, P.) 690.  
 Trinitrotoluolnaphtalin (Hepp, P.) 52.  
 Trinitrotoluolnaphtalin (Hepp, P.) 52.  
 Trinitrotoluolnaphtalin (Hepp, P.) 52.  
 inkwasser, Beschaffenheit (Wolffhügel, G.) 446. — Bestimm. der organischen Substanz (Mallet, J. W.) 570.  
 ioxybenzol, das dritte isomere (Barth, L., und Schröder, J.) 298. — propyliertes (Pastrovich, P.) 299.  
 iphenylguanidin, Darst. (Hentschel, W.) 664.  
 iphenylphosphorigsäureester (Noack, E.) 524.  
 opigenin (Merling, G.) 434.  
 opigeningoldchlorid (Merling, G.) 434.  
 opigeninplatinchlorid (Merling, G.) 434.  
 opin (Merling, G.) 434.  
 ypsin, Einw. auf Pepsin (Baginsky, A.) 549.  
 rmerol (Jackson und Menke) 438.  
 rosin, Fäulnisprodukte (Baumann, E.) 623. — Synthese (Erlenmeyer, E., und Lipp, A.) 742. — Verh. im Organismus (Schotten, C.) 561.  
 rosinhydantoinssäure (Jaffe, M.) 531.  
 ermangansäure, dampfförmige. Darst., als Vorlesungsversuch (Gawalovski, A.) 501.  
 erschwefelsäure (Gladstone, J. H., und Tribe, A.) 585.  
 erz, schützender, auf Stahl (Hirsch, A., & Co.) 80.  
 schlitt, Prüfung auf Wollschweißfett Mayer, Leop.) 280.  
 tersalpetersäure, Bestimm. in Gasgemischen (Guillard) 276. (Quillart) 639.  
 tersalpetrige Säure und Salze, thermische Untersuchung (Berthelot und Ogier, J.) 18.  
 as von Singapore 560.  
 amidobenzoessäure, Entstehung (Salkowski, E.) 562.  
 amidohippursäure (Salkowski, E.) 562.  
 an. Fluorverb. (Smithells, A.) 171. 331.  
 anis, krystallisierte, Darst. auf trockenem Wege (Ditte, A.) 22.  
 nit aus Nordamerika (Hidden, W. E.) 25.  
 noxyd, Verh. zu Schwefelammonium (Buchner, G.) 279.  
 mphosphat, Zers. durch Kaliumphosphat (Grandeau, H.) 2.  
 rosein, ein neuer Harnfarbstoff (Nencki, I., und Sieber, N.) 75.  
 Valeraldehyd, Kondensation mit Essigäther (Matthews, T.) 263.  
 Valeriansäureäthyläther, spezifische Volume und Siedepunkte (Elsässer, E.) 487.  
 Valeriansäuremethylether, spezifische Volume und Siedepunkte (Elsässer, E.) 487.  
 Vanadinsäure, Trennung von den Metallen (Halberstadt, W.) 133.  
 Vanadinschwefelsäure als Reagens für Alkaloide (Mandelin, K. F.) 460. 631.  
 Veilchenseife, Darst. (Eichbaum, F.) 95.  
 Veratrin, offizinelles (Rosetti, E.) 435. — Nachw. (Mangini) 723.  
 Verbindungswärme einiger Gase, Bestimm. ders. (Raabe, F. W.) 110.  
 Verbrennungserscheinungen als Vorlesungsversuch (Hofmann, A. W.) 363.  
 Verbrennungswärme organischer Substanzen (Luginin, W.) 35.  
 Verbrennungstemperaturen, Beziehungen zu den spezifischen Wärmen, der Dissociation und dem Druck explosiver Gemenge (Berthelot) 371.  
 Verdampfung im Vakuum (MacLeod) 529. 738.  
 Verdauungssäfte, Einw. auf Fermente (Falk, F.) 438.  
 Verdauungstickstoffhaltiger Futtermittel (Henneberg, W.) 273.  
 Verdünnung von Säuren, Alkohol und Salzlösungen (Wrampelmeier, Th. J.) 223; (Lenz) 453.  
 Vernickelung, galvanische (Langbein, G.) 794. — von Eisen (v. Dadelsen, W.) 202. — von Zink (Meidinger) 413.  
 Verwandtschaft, chemische, aus der Dichtigkeit abgeleitete (Müller-Erzbach, W.) 740.  
 Vesuvian von Ala und Monzoni (Ludwig, E., und Renard, A.) 193.  
 Vinoline (Paresi) 683.  
 Violaquercitrin (Mandelin, K.) 537.  
 Violsäurederivate (Conrad, M., und Guthzeit, M.) 178.  
 Volumänderung beim Mischen von Salzlösungen (Nicol, W. W. J.) 376.  
 Vorlesungsversuch (Hofmann, A. W.) 361. — Darst. dampfförmiger Übermangansäure (Gawalovski, A.) 501.  
 Vorlesungsversuche mit Zinkstaub und Schwefel (Schwarz, H.) 20. — zur Demonstration der Molekulargröße, der Zusammens. des Wassers, des Sumpfgases, der Kohlensäure (Franchimont, A. P. N.) 209.  
 Vulpinsäure (Spiegel, A.) 537.  
 Wärme, spezifische, von Gasen bei hohen Temperaturen (Vieille) 374. — spezifische, Beziehungen zu den Verbrennungstemperaturen, der Dissociation und dem Druck explosiver Gemenge (Berthelot) 371. — spezifische, Apparat zur Bestimm. (Luginin, W.) 34.  
 Walderdbeeren, Untersuchung des Saftes (Kayser, R.) 714.

- Wandgemälde, wetterbeständige, Darst. (Klein, A.) 368.
- Waschflasche (Goldstein, M.) 805.
- Wasser, alternierende Zerlegung und Wiederbildung, als Vorlesungsversuch (Hofmann, A. W.) 363. — Bestimm. des Ammoniaks (Tichborne) 366. — Bestimm. der Härte ohne Seifenlösung (Hehner, O.) 626. — Darst. einer Seifenlösung zur Härtebestimmung (Tichborne, C. R. C.) 196. — Demonstration der Zusammens. dess. als Vorlesungsversuch (Franchimont, A. P. N.) 209. — der Donau vor Wien, chemische Zusammens. (Wolfbauer, J. F.) 569. — Dichtigkeitsmaximum als Vorlesungsversuch (Hofmann, A. W.) 361. — einiger Flüsse und Quellen aus dem Zentralgebiet der französischen Pyrenäen (Byasson, H.) 194. — einiger Moskauer Quellen (Grigorjew, P.) 28. — kalkfreies, hygienische Wichtigkeit (Stamm) 809. — mikroskopische Untersuchung auf organisierte Bestandteile (Brautlecht, J.) 814. — Prüfung der suspendierten Körperchen (Marchand, E.) 642. — Untersuchung auf Mikroorganismen (Tiemann) 815. — volumetrische Beziehung zwischen flüssigem und gasförmigem als Vorlesungsversuch (Hofmann, A. W.) 361. — Zerlegung durch metallisches Natrium als Vorlesungsversuch (Hofmann, A. W.) 363.
- Wasserbad mit const. Niveau (Klement, C.) 808.
- Wasserglas zum Beschlagen von Retorten (Schaal, E.) 349.
- Wasserstoff, Fabrikation (Hessel, C.) 80. — spezifische Wärme bei hohen Temperaturen (Vieille) 374.
- Wasserstofflinien, Umkehrung (Liveing und Dewar) 259.
- Wasserstoffsuperoxyd, Anwendung in der Technik, Chirurgie und Medizin (Ebell, P.) 2. — Blaufärbung durch Chromsäure (Moissan, H.) 586. — Einw. auf Kohlenoxyd (Remsen und Keiser) 465. — in galvanischen Elementen (König, A.) 1. — Gehaltsbestimm. (Sonnerat) 731. — Reaktionen (Berthelot) 132. — Zers. durch Fibrin (Béchamp, A.) 5.
- Wein, Analyse (Nessler, J., und Barth, M.) 425. — Bestimm. der Gerbsäure (Marquis) 761. — Bestimm. des Alauns (Carles, P.) 634. — Bestimm. der fixen organischen Säuren (Schmitt, C., und Hiepe, O.) 7. — Nachw. von Campecheholzfärbstoff (Boni, D., und Geißler, E.) 29. — Nachw. von schwefeliger Säure (Liebermann, L.) 197. — Untersuchung 30. — Verhältnis von Glycerin und Alkohol (Borgmann, E.) 202.
- Weine aus dem südlichen Frankreich (Audoyndand, A.) 638. — aus Palästina, Kleinasien, Griechenland und Kalifornien, Zusammens. (Stutzer, A.) 30. — französische, abnormer Gehalt an schwefeliger Säure (Bischoff, C.) 731. — reine, Analyse (Frensenius, R., und Borgmann, E.) 202.
- Weinkonservierungsflüssigkeit, Wickersheimer's (Moritz, J.) 445.
- Weinsäure, Beiträge zur Chemie (Grosjean, B. J.) 38. — Bestimm. (Ferrari, P.) 727. — Chemie ders. (Grosjean, B. J.) 596. — Darst., Bestimm. (Grosjean, B. J.) 818. — trockne Destillation mit überschüssigem Kalk (Freydl, J.) 293.
- Weinstein, Bestimm. (Ferrari, P.) 727.
- Weizenkleie, Verdaulichkeit 445. — Wert für die Ernährung des Menschen (Rubner, M.) 526.
- Weldonschlamm, volumetrische Bestimm. (Diehl, W.) 6.
- Wetterexplosionen, Wirkung des Kohlenstaubes (Aguillon) 12.
- Wismut, Einw. von Chlor (Cowper, C. R.) 213. — Nachw. im käuflichen Blei durch Elektrolyse (Guyard, A.) 702. — Verb. mit zwei Halogenen (Atkinson, R. W.) 290.
- Wismutsubnitrat, Prüfung (Hagen, H.) 313.
- Wismutverb. mit zwei Halogenen (Atkinson, R. W.) 588.
- Wolfram, Verb. dess. (Knorre, G. v.) 331.
- Wolframbronzen 77.
- Wolframsäure, maßanalytische Bestimm. (Pfordten, O. v. d.) 623.
- Wolframsaure Salze (Knorre, G. v.) 331.
- Wolframverb., Reduktion (Pfordten, O. Freiherr v. d.) 133.
- Wollgarn, Beschwerung (Bischoff, C.) 734.
- Wollschweißfett, Nachw. im Unschlitt (Mayer, Leop.) 280.
- Xanthin (Fischer, E.) 66. (Kolbe, H.) 529. — Einw. von Salzsäure (Schmidt, E.) 539.
- Xanthochinsäure (Skraup, H.) 693.
- Xanthopurpurincarbonensäure (Würtz, Ad.) 303.
- Xylochinon (Nietzki, R.) 54.
- Yttrium, Atomgewicht (Clève, P. T.) 36.
- Zellinhalt einiger Pflanzen (Griffiths, A. B.) 273. 440.
- Zellkern, zur Chemie dess. (Kossel) 440.
- Zentrifugalluftpumpe (Pitoff, M.) 774.
- Zephyrwollgarn, Beschwerung (Bischoff, C.) 734.
- Ziegenbutter (Jehn, C.) 425. (Fleischmann, W.) 511.
- Zimmtsäure, Darst. (Farbwerke) 264. — Derivate (Erlenmeyer, E., und Lipp, A.) 712. — Einw. von Schwefelsäure in der Wärme (Erdmann, E.) 403.
- Zimmtsäuren, substituierte, Darst. (Farbwerke) 264.
- Zink, Bestimm. (Lohr, A.) 459. — Bestimm. in Eisenerzen (Deros, A.) 821. — Einw. von Chlor (Cowper, C. R.) 213. — Geschichte bei den Älten (Hofmann, K. B.) 3. — Gewinn. aus Kiesabbränden (Creutz, J.) 1825. — maßanalytische Bestimm. mit Schwefel-

- natrium und Phenolphthalein (Balling) 526.  
 — Nachw. von Mangan durch Elektrolyse (Guyard, A.) 702. — Vernickelung (Meidinger) 413. — volumetrische Bestimm. (Giudice) 6. — Trennung von Kobalt und Nickel (Carter, O. C. S.) 459. — Trennung von Kupfer durch Schwefelwasserstoff (Berglund, E.) 332.
- Zinkbromide, ammoniakalische (André, G.) 292.
- Zinkgegenstände, Herstellung eines grünen Überzuges (Puscher, C.) 574.
- Zinkharnstoff, Bildung (Gal, H.) 421.
- Zinkoxybromide (André, G.) 291.
- Zinkoxyd, Darst. (Schmidtman, H.) 784. — Verh. zu Schwefelammonium (Buchner, G.) 279.
- Zinkstannat (Ditte, A.) 291.
- Zinkstaub, Vorlesungsexperimente (Schwarz, H.) 20.
- Zinksulfat, Einw. von Chlorwasserstoff (Hensgen, C.) 677. — Reinigung (Van de Vyvere) 3.
- Zinn, Dichtigkeit und chemische Verwandtschaft (Müller-Erbach) 457. — Einw. von Chlor (Cowper, C. R.) 213.
- Zinnoxid, Fällung aus Natriumstannat (Austen) 132.
- Zinnselenide, Eigenschaften (Ditte, A.) 502.
- Zinnseleniür, Einw. von Salzsäure (Ditte, A.) 580.
- Zinnsulfide, Eigenschaften (Ditte, A.) 502.
- Zinnsulfür, Einw. von Salzsäure (Ditte, A.) 578.
- Zinntelluride, Eigenschaften (Ditte, A.) 502.
- Zitterrochen, physiologische und chemische Studien (Weyl, Th.) 642.
- Zucker, Bestimm. in diabetischem Harn durch Gärung (Antweiler und Breitenbend) 315. — Bestimm. nach Fehling in sehr verdünnten Lösungen (Moritz, J.) 201. — Indigocarminprobe (Olivier, G.) 822. — Nachw. im Harn (Müller, W.) 7. — vergleichende Bestimm. nach der Fehling's, Sachsse' und polarimetrischen Methode (Haas, B.) 425. — Vorkommen von Coniferin (Lippmann, E. O. v.) 398.
- Zuckerarten, Konstitution (Zincke, Th.) 515.
- Zuckerkalk, Darst. (Sladeck, P.) 784. — Einw. von Kohlensäure (Loiseau, D.) 818.
- Zuckerrübe, biologische Untersuchungen (Corenwinder, B.) 74. — weiße, schlesische (Leplay, H.) 73. 286.
- Zuckersäure, Konstitution (Zincke, Th.) 515.
- Zweifach-Fluorwasserstoffacetone (Landolph, Fr.) 294.
- Zymase der Frauenmilch (Béchamp, A.) 442.

## Berichtigungen.

---

|       |     |       |                  |                  |                          |       |                                 |
|-------|-----|-------|------------------|------------------|--------------------------|-------|---------------------------------|
| Seite | 25  | Zeile | 10 v. u.         | statt:           | Ammonium                 | lies: | Aluminium.                      |
| "     | 82  | "     | 6 v. o.          | "                | ein                      | lies: | kein.                           |
| "     | 82  | "     | 2 v. u.          | "                | cm                       | lies: | cm.                             |
| "     | 194 | "     | 15 v. o.         | "                | Naregin                  | lies: | Baregin.                        |
| "     | 201 | "     | 8 v. u.          | "                | $\text{Na}_2\text{SO}_3$ | lies: | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .      |
| "     | 266 | "     | 7 v. u.          | "                | Tenthorn                 | lies: | Teuthorn.                       |
| "     | 267 | "     | 9 v. o.          | "                | Kresol                   | lies: | Kiesel.                         |
| "     | 267 | "     | 4 v. u.          | "                | boratum                  | lies: | bromatum.                       |
| "     | 269 | "     | 7 v. o.          | "                | Tenthora                 | lies: | Teuthorn.                       |
| "     | 290 | "     | 5 v. o.          | "                | Antimonchlorid           | lies: | (das zweite Mal) Antimonbromid. |
| "     | 345 | "     | 19 v. o.         | "                | phosphorsaurem           | lies: | oxalsaurem.                     |
| "     | 358 | "     | 24 in der Formel | statt:           | $[\pi]$                  | lies: | $]-\pi$ .                       |
| "     | 361 | "     | 23 v. u.         | statt:           | und                      | lies: | in.                             |
| "     | 363 | "     | 1 v. o.          | "                | alterierende             | lies: | alternierende.                  |
| "     | 455 | "     | 17 v. o.         | "                | 81                       | lies: | 82.                             |
| "     | 458 | "     | 25 v. o.         | hinter „deshalb“ | schalte ein:             | durch | J. H. Smith.                    |
| "     | 517 | "     | 5 v. o.          | statt:           | Retorte                  | lies: | Vorlage.                        |
| "     | 578 | "     | 8 v. u.          | "                | Zinnchlorür              | lies: | Zinnsulfür.                     |
| "     | 579 | "     | 1 v. o.          | "                | schweifige               | lies: | wässrige.                       |
| "     | 662 | "     | 29 v. u.         | "                | Salze                    | lies: | Stärke.                         |

Die Erklärung der Figurentafeln findet sich in den Nummern 23, 49 und 51.







PERIODICAL

